

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年10月4日 (04.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/72927 A1

(51) 国際特許分類7: C09K 11/06, H05B 33/14 (72) 発明者: 細川地潮 (HOSOKAWA, Chishio); 〒299-0293
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/02454 (74) 代理人: 渡辺喜平 (WATANABE, Kihei); 〒101-0041 東
京都千代田区神田須田町一丁目32番 第一NSビル5階
Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2001年3月27日 (27.03.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, IN, JP, KR.

(26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) 優先権データ:
特願2000-87622 2000年3月27日 (27.03.2000) JP

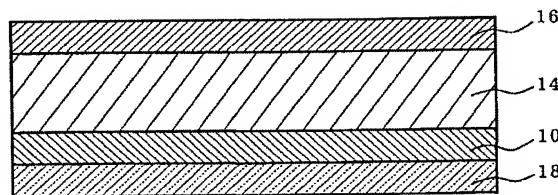
(71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁
目1番1号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) Abstract: An organic electroluminescence device including an anode layer, a cathode layer, and an organic luminescent layer held between the anode and cathode layers. The organic luminescent layer contains a carbazole derivative the glass transition temperature of which is above 110°C and a phosphorescent dopant. Even under a room-temperature condition, the triplet exciton state of the carbazole derivative can be used, the life of the organic electroluminescence device is practical, and the heat resistance thereof is excellent.

WO 01/72927 A1

[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、陽極層と、陰極層と、その間に挟持された有機発光層と、を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、有機発光層を、ガラス転移温度が110°C以上のカルバゾール誘導体と、りん光性ドーパントとを含んで構成する。このように構成すると、室温条件であっても、カルバゾール誘導体の三重項励起子状態を利用すると共に、実用的な寿命時間を有し、しかも優れた耐熱性を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

明細書

有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、単に有機EL素子と称する場合がある。）に関する。さらに詳しくは、有機発光材料（ホスト材料）の三重項励起子を利用した有機EL素子に関する。

背景技術

従来、電極間に有機発光層を挟持した有機EL素子が、以下に示す理由等から銳意研究開発されている。

- (1) 完全固体素子であるため、取り扱いや製造が容易である。
- (2) 自己発光が可能であるため、発光部材を必要としない。
- (3) 視認性に優れているため、ディスプレイに好適である。
- (4) フルカラー化が容易である。

このような有機EL素子の発光機構としては、一般的には、有機発光媒体において、一重項励起状態（S1状態と称する場合がある。）にある蛍光分子が、基底状態に放射遷移する際に生じるエネルギー変換である蛍光発光現象（ルミネッセンス現象）を利用するものである。

また、有機発光媒体において、三重項励起状態（T1状態と称する場合がある。）にある蛍光分子も想定されるが、基底状態への放射遷移が、禁制遷移となるため、かかる蛍光分子は非放射性遷移により、三重項励起状態から、徐々に他の状態に遷移することになる。その結果、蛍光発光を生じるかわりに、熱エネルギーが放出されることになる。

ここで、一重項および三重項とは、蛍光分子の全スピン角運動量と全軌道角運動量との組み合わせ数によって決まるエネルギーの多重性を意味する。すなわち、一重項励起状態とは、不対電子がない基底状態から、電子のスピン状態を変えないまま、1個の電子をより高いエネルギー準位へと遷移させた場合のエネルギー状態と定義される。また、三重項励起状態とは、電子のスピン状態を逆向きにし

た状態で、1個の電子をより高いエネルギー準位へと遷移させた場合のエネルギー状態と定義される。

もちろん、このように定義される三重項励起状態からの発光を、極めて低い温度、例えば、液体窒素の液化温度（マイナス196℃）とすれば観察することができるが、実用的な温度条件ではなく、しかも、わずかな発光量に過ぎなかつた。

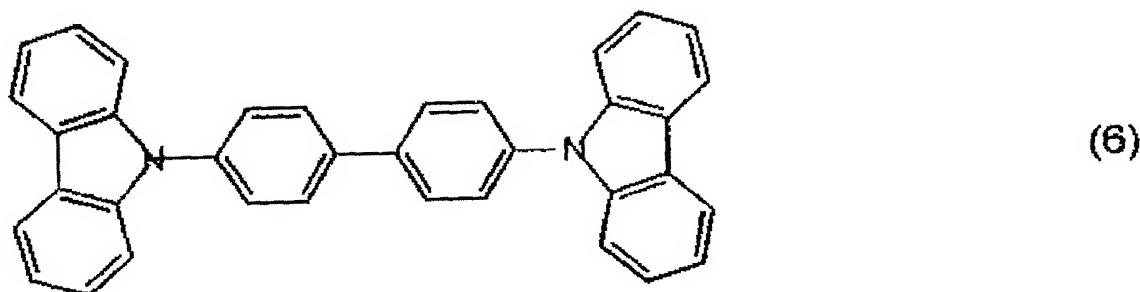
ところで、従来の有機EL素子における発光の全効率は、注入された電荷キャリア（電子および正孔）の再結合効率（ ϕ_{rec} ）、および生成した励起子が放射遷移を起こす確率（ ϕ_{rad} ）に関係しており、したがって、有機EL素子における発光の全効率（ ϕ_{el} ）は、下記式で表されることになる。

$$\phi_{el} = \phi_{rec} \times 0.25 \phi_{rad}$$

ここで、式中の ϕ_{rad} における係数0.25は、一重項励起子の生成確率を1/4と考慮したものである。したがって、再結合および励起子の放射減衰が、確率係数1で起こるとしても、有機EL素子の発光効率の理論的上限は25%となる。

このように、従来の有機EL素子においては、三重項励起子を実質的に利用することができず、一重項励起子のみが放射遷移を生じさせているという事実によつていたため、発光効率の上限値が低いという問題が見られた。

そこで、文献1「Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) L1502」には、室温条件下であっても、有機発光材料（ホスト材料）の三重項励起子（三重項励起状態）を利用して、生成した三重項励起子からりん光性ドーパントにエネルギーを移動させることにより、蛍光発光現象を生じさせることが試みられている。より具体的には、下記式(6)で表される4, 4-N, N-ジカルバゾリルビフェニルと、りん光性ドーパントとしてのIr錯体とから構成した有機発光層を含む有機EL素子を構成することにより、蛍光発光現象を生じることを報告している。



しかしながら、文献1に記載された有機EL素子の半減寿命は、150時間未満であり、有機EL素子としての実用性には不十分であった。

そこで、本願発明者は鋭意検討した結果、文献1に記載された4,4-N,N-ジカルバゾリルビフェニルとIr錯体との組み合わせは、4,4-N,N-ジカルバゾリルビフェニルのガラス転移温度が110°C未満と低く、Ir錯体と組み合わせた場合に、有機発光層において結晶化しやすいことが、有機EL素子の寿命を短命化していることを見出した。

一方、例えば、車搭載用の有機EL素子においては、夏場の車内環境等を考慮して、耐熱性の要求がますます高くなっているという事情がある。

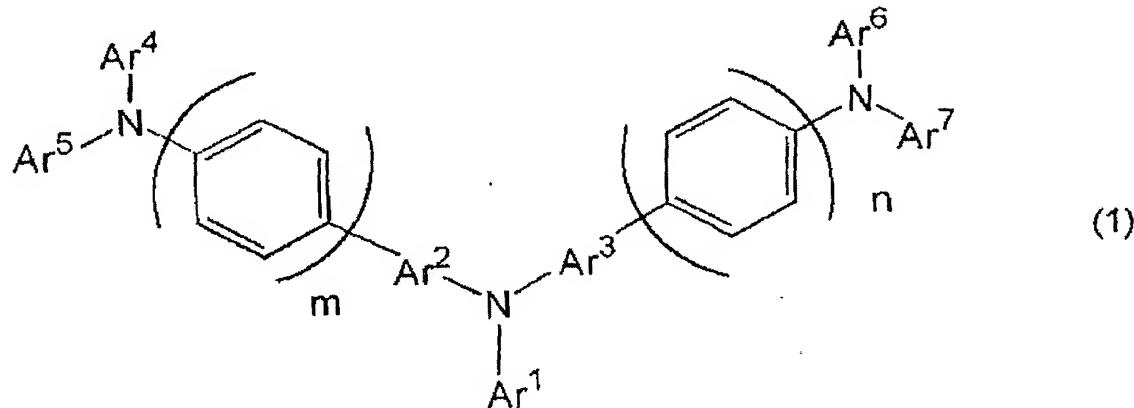
すなわち、本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、室温条件であっても、有機発光材料（ホスト材料）の三重項励起子状態を利用して蛍光発光（りん光発光を含む。）させることができるとともに、実用的な寿命時間有し、しかも耐熱性に優れた有機EL素子を提供することを目的とする。

発明の開示

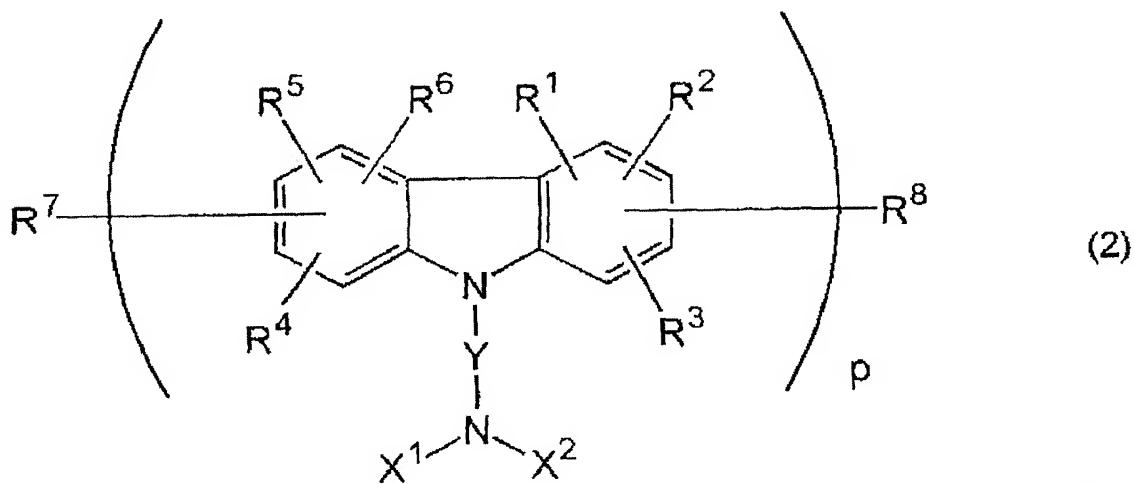
[1] 本発明によれば、陽極層と、陰極層と、その間に挟持された有機発光層と、を含む有機EL素子であり、有機発光層を、ガラス転移温度が110°C以上のカルバゾール誘導体と、りん光性ドーパントと、を含んで構成してある有機EL素子が提供され、上述した問題を解決することができる。

すなわち、このような有機EL素子であれば、室温条件であっても、有機発光材料の三重項励起子状態を利用することができますとともに、実用的な寿命時間、例えば半減時間が300時間以上の値を有し、しかも耐熱性に優れているため、車搭載用等の有機EL素子用途にも十分使用することができる。

[2] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、カルバゾール誘導体が、下記一般式（1）～（4）で表される化合物の少なくとも一つであることが好ましい。

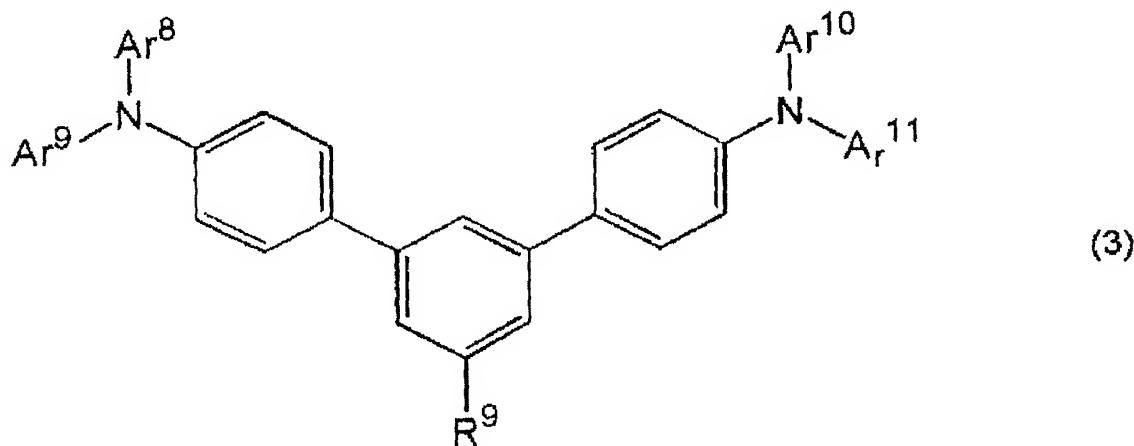


[一般式（1）中、 Ar^1 は、置換または非置換の核炭素数6～50のアリール基であり、 Ar^2 ～ Ar^7 は、相互に独立である置換または非置換の核炭素数6～50のアリール基またはアリーレン基であり、 Ar^2 と Ar^3 、 Ar^4 と Ar^5 、または Ar^6 と Ar^7 は、それぞれ単結合または連結基である、O、S、あるいは置換もしくは非置換のアルキレンを介して連結される場合があり、繰り返し数mおよびnは、それぞれ0～3の整数である。]



[一般式（2）中、 R^1 ～ R^6 は、相互に独立であって、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、シクロアルキル基、フルオロアルキル基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、またはアルコキシ基で表される基であり、 R^7 ～ R^8 は、相互に独立であって、水素原子、アルキル基、アラ

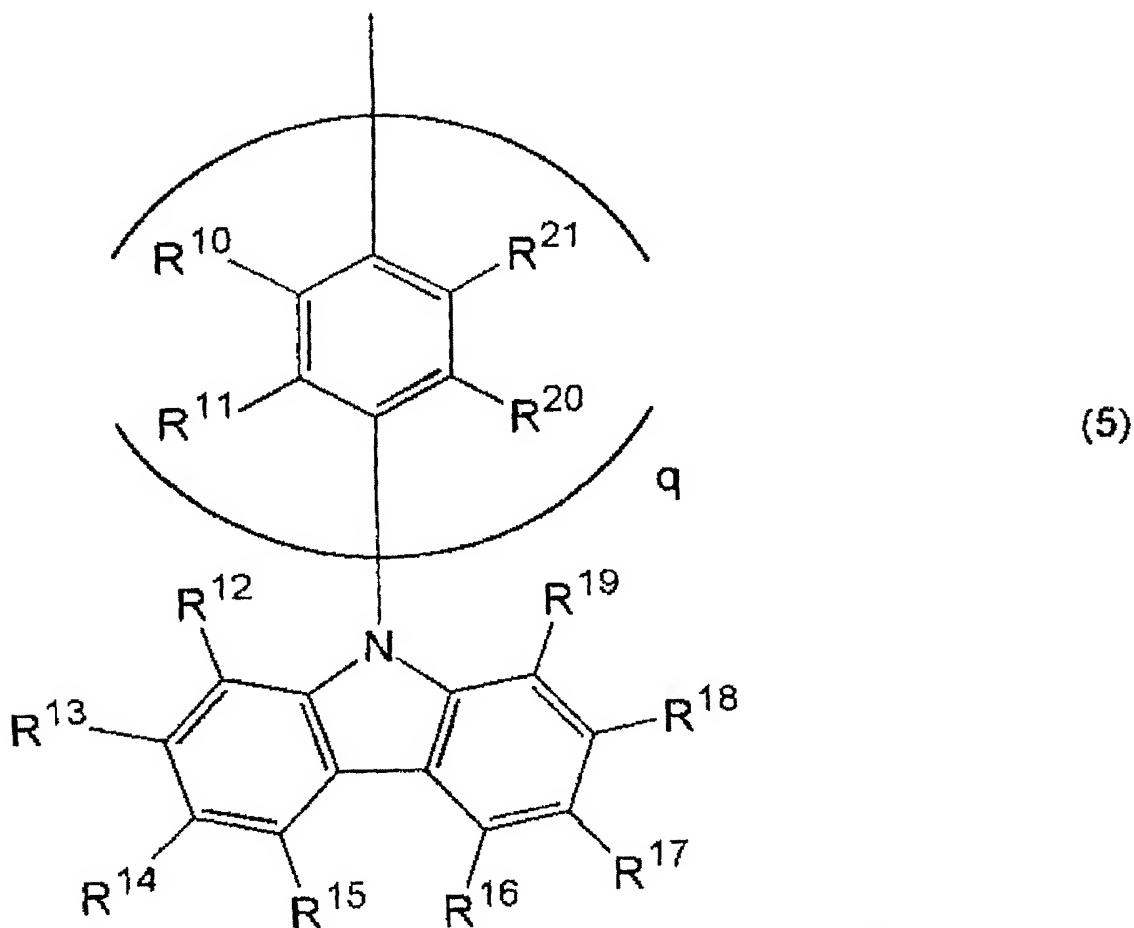
ルキル基、アリール基、またはシクロアルキル基で表される基であり、 X^1 および X^2 は、相互に独立であって、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、またはシクロアルキル基で表される基であり、 Y は、単結合、アルキル鎖、アルキレン鎖、シクロアルキル鎖、アリール鎖、またはアラルキル鎖であり、繰り返し数 p は、1～3の整数である。】



【一般式（3）中、 Ar^8 ～ Ar^{11} は、相互に独立であり、アルキル基、アルコキシ基、またはアリール基によって置換される場合がある核炭素数6～50のアリール基であり、 Ar^8 と Ar^9 、および Ar^{10} と Ar^{11} は、それぞれ単結合または連結基である、O、S、あるいは置換もしくは非置換のアルキレンを介して連結される場合があり、 R^9 は、アルキル基、アルコキシ基、あるいは置換または非置換の核炭素数6～18のアリール基である。】



【一般式（4）中、 Z は、三価の窒素原子または芳香族基であり、 Ar^{12} ～ Ar^{14} は、相互に独立であり、下記一般式（5）で表される基、または核炭素数6～50のアリール基であり、 Ar^{12} ～ Ar^{14} のうち少なくとも2つは下記一般式（5）で表される基である。



(一般式(5)中、R¹⁰～R²¹は、相互に独立であり、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基、またはフェニル基によって置換される場合がある核炭素数6～50のアリール基であって、隣接する基同士が環状構造をとる場合があり、繰り返し数qは、0～3の整数である。)]

すなわち、このようなカルバゾール誘導体をホスト材料として、有機発光層に使用した有機EL素子であれば、より有効に三重項励起子状態を利用するとともに、実用的な寿命時間是有している。

[3] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、カルバゾール誘導体が、少なくとも2つのカルバゾール骨格を有することが好ましい。

すなわち、このようなカルバゾール誘導体であれば、三重項エネルギーの値が大きく、室温条件(20°C)であっても、より有効に三重項励起子状態を利用するとともに、実用的な寿命時間是有している。

[4] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、カルバゾール誘導体の三重項エネルギーをE1とし、りん光性ドーパントの三重項エネルギーの値をE2としたときに、 $E1 > E2$ の関係を満足することが好ましい。

このように構成することにより、カルバゾール誘導体の三重項エネルギーを、りん光性ドーパントに確実に移動させることができ、室温条件(20°C)であっても、三重項エネルギーを利用して、蛍光発光することができる。

[5] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、カルバゾール誘導体の三重項エネルギー(E1)が、 $21,000\text{ cm}^{-1}$ 以上の値であることが好ましい。

すなわち三重項エネルギーの $21,000\text{ cm}^{-1}$ は、光の波長で488nmに対応するが、それに対して一般に種々のりん光性ドーパントは488nmの光エネルギー以下の三重項エネルギーである。したがって、このように三重項エネルギーの値が大きいカルバゾール誘導体を使用することにより、種々のりん光性ドーパントを使用することができる。

よって、このように三重項エネルギーの値が大きいカルバゾール誘導体に対して、りん光性ドーパントの種類を適宜選択することにより、緑色、黄色、橙色、朱色、赤色等の発光を容易に得ることができる。

[6] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、カルバゾール誘導体が、三重項エネルギーが $21,000\text{ cm}^{-1}$ 以上の値である環構造を有するとともに、当該環構造が、芳香族環およびヘテロ環、あるいはいずれか一方の環構造であることが好ましい。

このようなカルバゾール誘導体であれば、カルバゾール誘導体の三重項エネルギーを、りん光性ドーパントに対してより効果的に移動させることができるためである。すなわち、三重項エネルギーが $21,000\text{ cm}^{-1}$ 未満の環構造を有していると、この環構造に対して、三重項エネルギーが移動してしまい、りん光性ドーパントに移動する三重項エネルギーが減少する場合があるためである。

[7] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、りん光性ドーパントが、Ir(イリジウム)、Ru(ルテニウム)、Pd(パラジウム)、Pt(白金)、Os(オスミウム)、およびRe(レニウム)からなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましい。

このように構成することにより、ホスト材料であるカルバゾール誘導体の三重項励起子から、りん光性ドーパントであるこれらの金属錯体に効果的にエネルギーを移動させることができる。

[8] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、金属錯体の配位子の少なくとも1つが、フェニルピリジン骨格、ビピリジル骨格およびフェナントロリン骨格からなる群から選択される少なくとも一つの骨格を有することが好ましい。

これらのバルキーで電子吸引性の骨格を分子内に有することにより、カルバゾール誘導体の三重項励起子から効果的にエネルギーを移動させることができるためである。

[9] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、りん光性ドーパントの配合量を、カルバゾール誘導体の配合量100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

このように構成することにより、りん光性ドーパントを均一に混合することができ、りん光性ドーパントに対して、カルバゾール誘導体の三重項励起子から効果的にエネルギーを移動させることができる。

[10] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、陽極層と、陰極層と間に、正孔障壁層および電子注入層、あるいはいずれか一方の層を設けるとともに、当該正孔障壁層および電子注入層に、アルカリ金属を含有することが好ましい。

このように構成することにより、有機EL素子の低電圧化が図れるとともに、より長寿命化を図ることができる。

図面の簡単な説明

図1は、有機EL素子の基本構造を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の有機EL素子に関する実施の形態について、図1を参照しながら説明する。この図1は、有機EL素子102の断面図であり、陽極層10、有機発光層14および陰極層16を、基板上18上に順次に積層した構造を表している。

以下、本実施形態における特徴的な部分である有機発光層14を構成するカルバゾール誘導体（ホスト材料）およびりん光性ドーパントについて中心に説明する。したがって、その他の構成部分、例えば、陽極層10や陰極層16の構成や製法については簡単に説明するものとし、言及していない部分については、有機EL素子の分野において一般的に公知な構成や製法を探ることができる。

1. カルバゾール誘導体

（1）種類1

本発明の実施形態において、有機発光層に、ホスト材料として、ガラス転移温度が110°C以上のカルバゾール誘導体を使用することを特徴とする。

この理由は、このようにホスト材料がカルバゾール誘導体であれば、後述するりん光性ドーパントと組み合わせることにより、室温条件（20°C）であっても、カルバゾール誘導体の三重項励起子状態を効果的に利用することができる。すなわち、カルバゾール誘導体で生成した三重項状態からりん光性ドーパントに対してエネルギーを効果的に移動させることにより、蛍光発光現象を生じさせることができる。

なお、このようなカルバゾール誘導体は、少なくとも2つのカルバゾール骨格を有するカルバゾール誘導体であるすることが好ましい。この理由は、後述するガラス転移温度や三重項エネルギーの調整が容易になるためであり、また、りん光性ドーパントとの混合も容易となるためである。

また、ガラス転移温度が110°C以上のカルバゾール誘導体を使用するのは、逆にガラス転移温度が110°C未満となると、りん光性ドーパントと組み合わせた場合に、著しく結晶化しやすくなり、寿命が短くなるためである。また、ガ

ラス転移温度が110°C未満となると、高温環境条件で通電した場合に、短時間でショートが発生しやすくなり、有機EL素子の使用環境が過度に制限されるためでもある。

したがって、カルバゾール誘導体のガラス転移温度を115°C～170°Cの範囲内の値とすることがより好ましく、120°C～150°Cの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

また、カルバゾール誘導体のガラス転移温度を170°C以下がより好ましいとするのは、ガラス転移温度が170°Cを超えるカルバゾール誘導体は、種類が過度に限定される場合があるためであり、また、成膜性が低下したりして、取り扱いが困難となる場合があるためである。

なお、カルバゾール誘導体のガラス転移温度(T_g)は、走査型熱量計(DSC、Differential Scanning Calorimetry)を用い、窒素循環状態で、例えば、10°C/分の昇温条件で加熱した場合に得られる比熱の変化点として求めることができる。

(2) 種類2

また、本発明の実施形態において、有機発光層のカルバゾール誘導体の三重項エネルギーをE1とし、りん光性ドーパントの三重項エネルギーの値をE2としたときに、 $E_1 > E_2$ の関係を満足することが好ましい。

すなわち、このような三重項エネルギー関係において、カルバゾール誘導体と、りん光性ドーパントとを組み合わせることにより、室温条件であっても、カルバゾール誘導体の三重項励起子状態を確実に利用することができる。すなわち、カルバゾール誘導体で生成した三重項状態からりん光性ドーパントに対してエネルギーを確実に移動させることにより、蛍光発光現象を生じさせることができる。

また、カルバゾール誘導体の三重項エネルギー(E1)を、21,000 cm⁻¹以上の値とすることが好ましい。

すなわち三重項エネルギーの21,000 cm⁻¹は、光の波長で488 nmに対応し、一般に種々のりん光性ドーパントは488 nmの光エネルギー以下の三重項エネルギーである。したがって、種々のりん光性ドーパントをカルバゾール誘導体と組み合わせて使用することができる。

よって、りん光性ドーパントの種類を適宜選択することにより、緑色、黄色、橙色、朱色、赤色等の発光を得ることができるようになる。

なお、カルバゾール誘導体の三重項エネルギー（E 1）を22, 500 cm⁻¹以上の値とすることにより、青色発光も容易に可能となる。

また、カルバゾール誘導体が、三重項エネルギーが21, 000 cm⁻¹以上の値である環構造を有するとともに、当該環構造が、芳香族環およびヘテロ環、あるいはいずれか一方の環構造であることが好ましい。

このような環構造を有するカルバゾール誘導体であれば、りん光性ドーパントとを組み合わせることにより、室温条件であっても、カルバゾール誘導体の三重項励起子状態をさらに効率的に利用することができる。すなわち、カルバゾール誘導体が、例えば、芳香族環構造からなる二価または三価の基に9-アリールカルバゾールが連結した環構造を有することにより、当該三重項エネルギーを22, 500 cm⁻¹以上の値とすることができます。したがって、このような環構造を有していれば、エネルギーレベル的に、カルバゾール基に由來した21, 000 cm⁻¹の三重項エネルギーが分子内で移動することが少なくなり、りん光性ドーパントに移動する三重項エネルギーが相対的に増加するためである。

（3）種類3

また、上述したカルバゾール誘導体として、一般式（1）～（4）で表されるカルバゾール誘導体を、一種単独または二種以上を組み合わせて使用することが好ましい。

ここで、好ましいカルバゾール誘導体を表す一般式（1）～（4）において、好ましい核原子数5～50のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナ NSリル、ピレニル、コロニル、ビフェニル、ターフェニル、ピローリル、フラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、オキサジアゾリル、ジフェニルアントラニル、インドリル、カルバゾリル、ピリジル、ベンゾキノリル等が挙げられる。

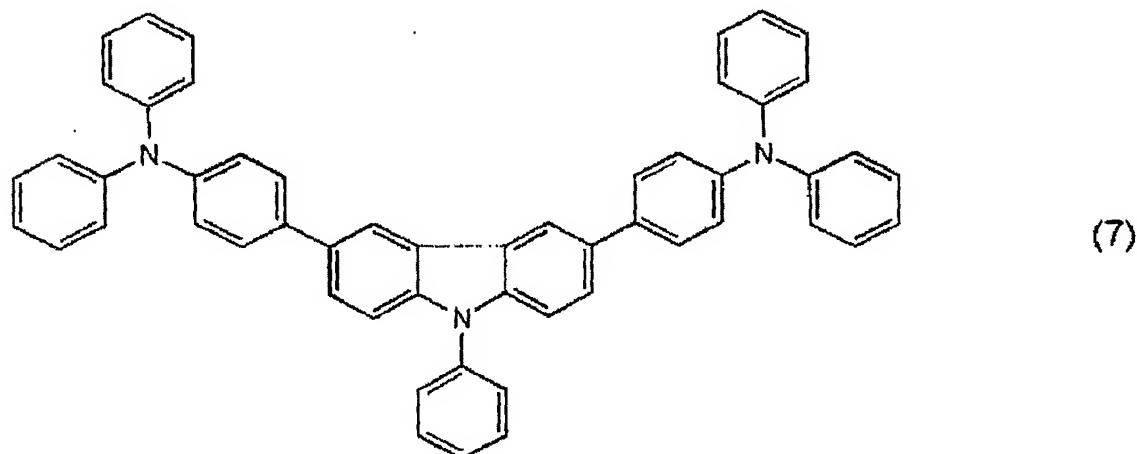
また、好ましい核原子数5～50のアリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン、アントラニレン、フェナ NSリレン、ピレニレン、コロニレン、ビフェニレン、ターフェニレン、ピローリレン、フラニレン、チオフェニレン、ベンゾ

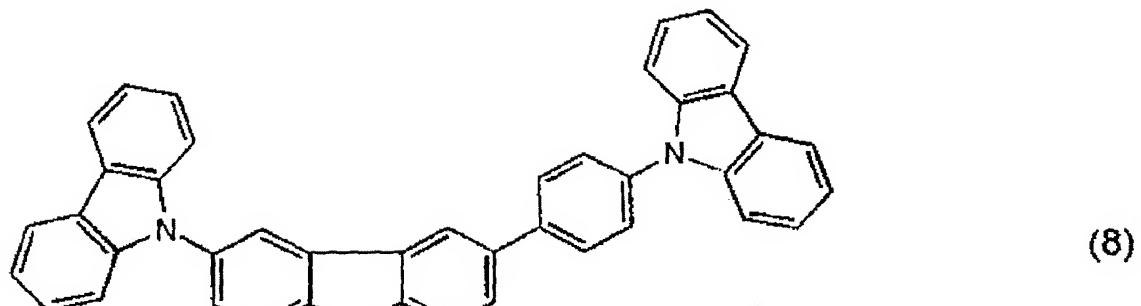
チオフェニレン、オキサジアゾリレン、ジフェニルアントラニレン、インドリレン、カルバゾリレン、ピリジレン、ベンゾキノリレン等が挙げられる。

また、炭素数が6～50の芳香族基は、さらに置換基により置換されていても良く、好ましい置換基として、炭素数1～6のアルキル基（エチル基、メチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基等）、炭素数1～6のアルコキシ基（エトキシ基、メトキシ基、i-プロポキシ基、n-プロポキシ基、s-ブロキシ基、t-ブロキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、核原子数5～50のアリール基、核原子数5～50のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5～50のアリール基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。また、上述した置換基は、さらにカルバゾリル基により置換されても良い。

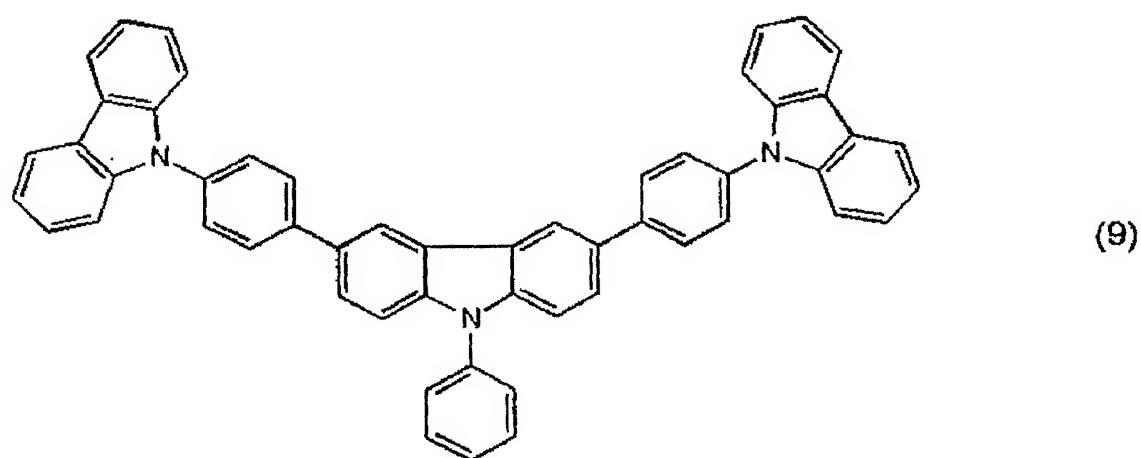
なお、本発明におけるカルバゾールは、下記一般式（1）および（3）のように、窒素原子に連結する少なくとも2つのアリール基同士が単結合または連結基で結合して形成される部位と解釈される。この場合、好ましい連結基としては、O、S、あるいは置換もしくは非置換のアルキレンおよびシリレン等が挙げられる。

ここで、一般式（1）で表される好ましいカルバゾール誘導体の具体例として、下記式（7）～（24）に示す化合物群が挙げられる。

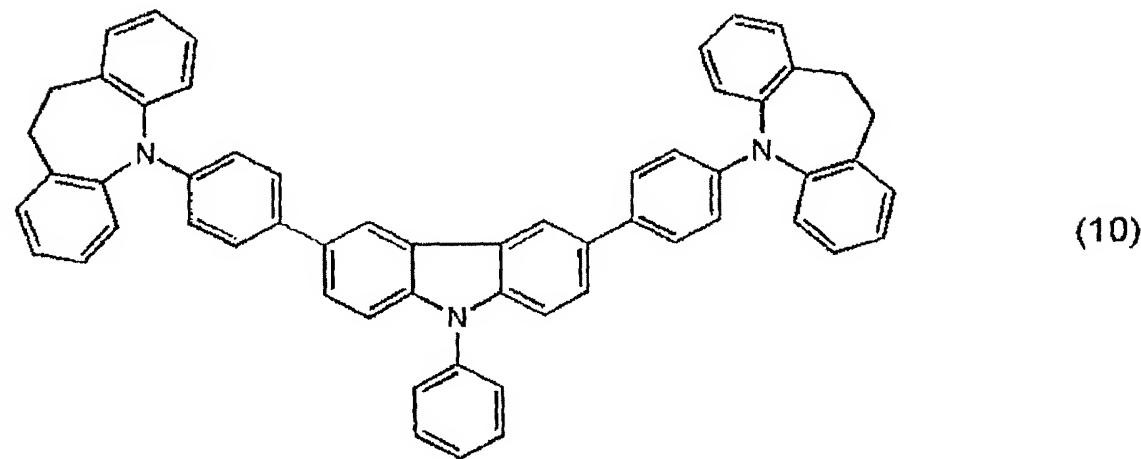




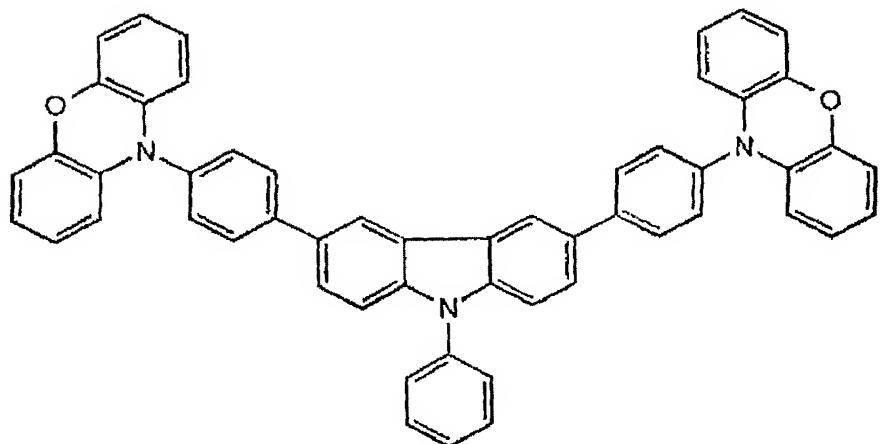
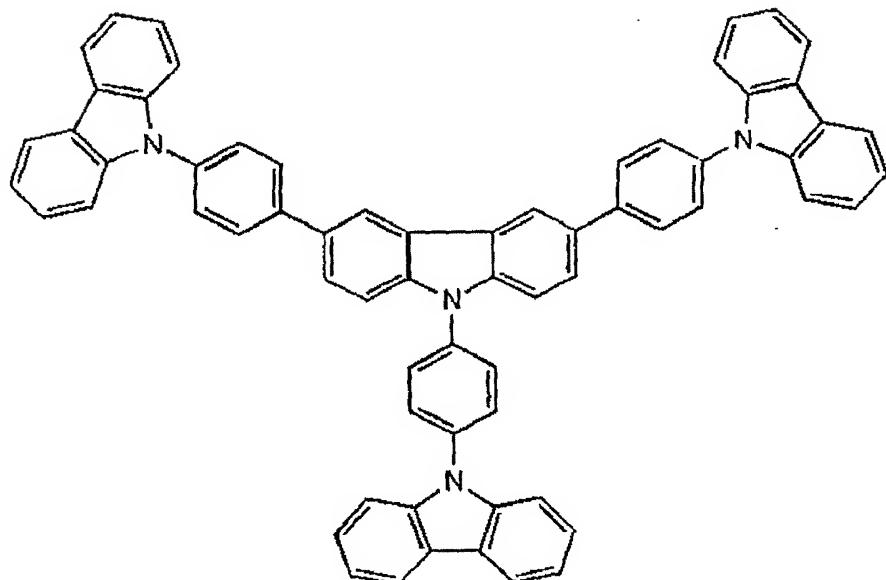
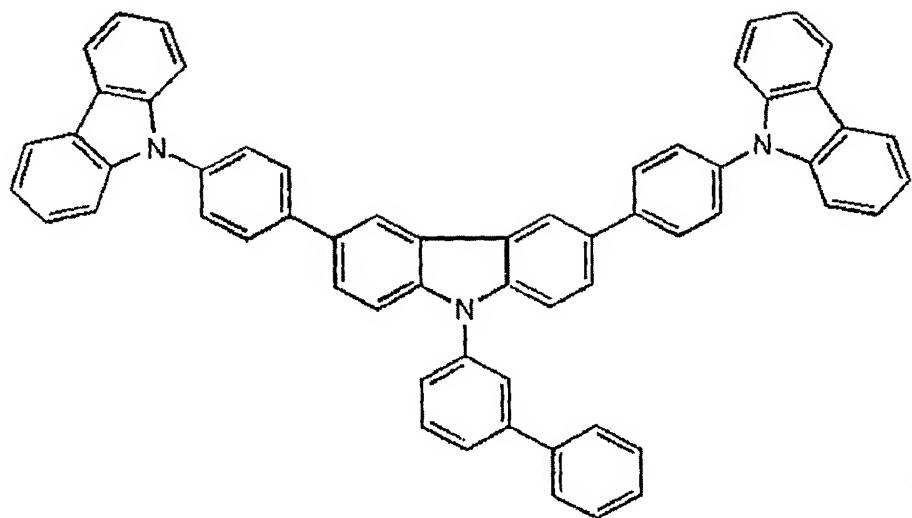
(8)

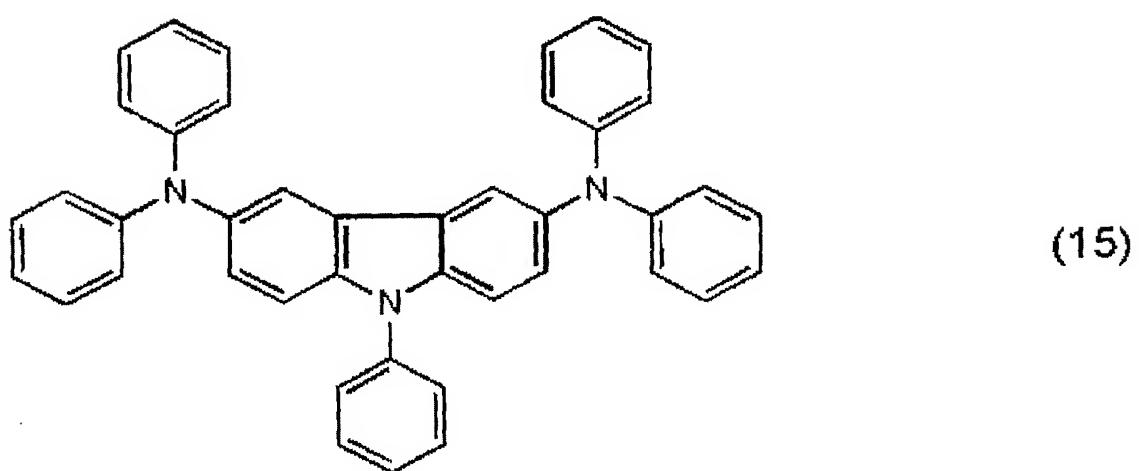
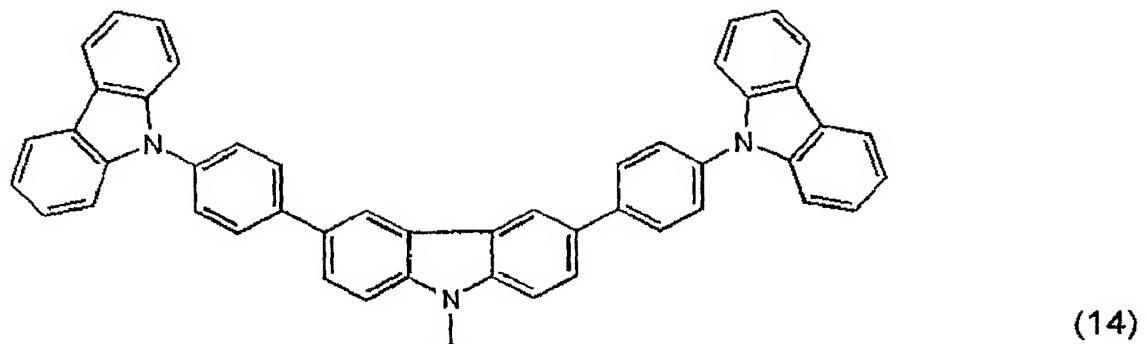


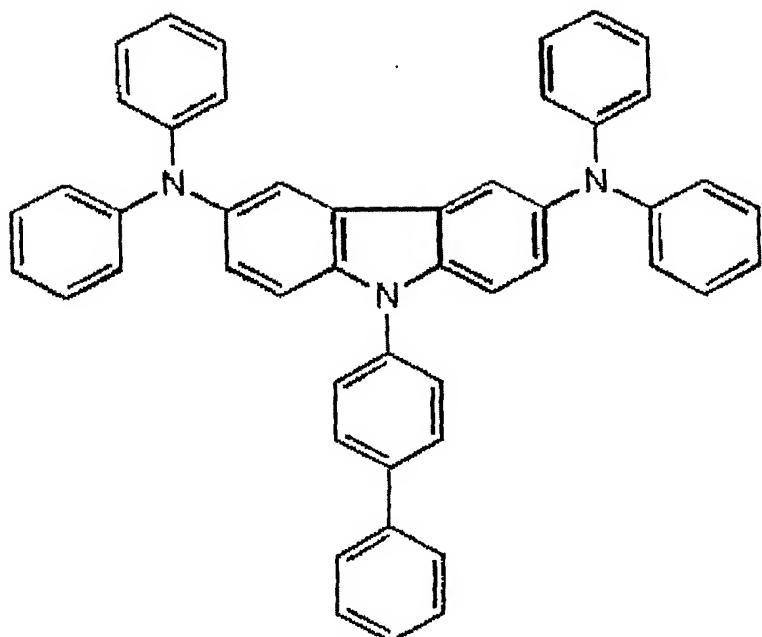
(9)



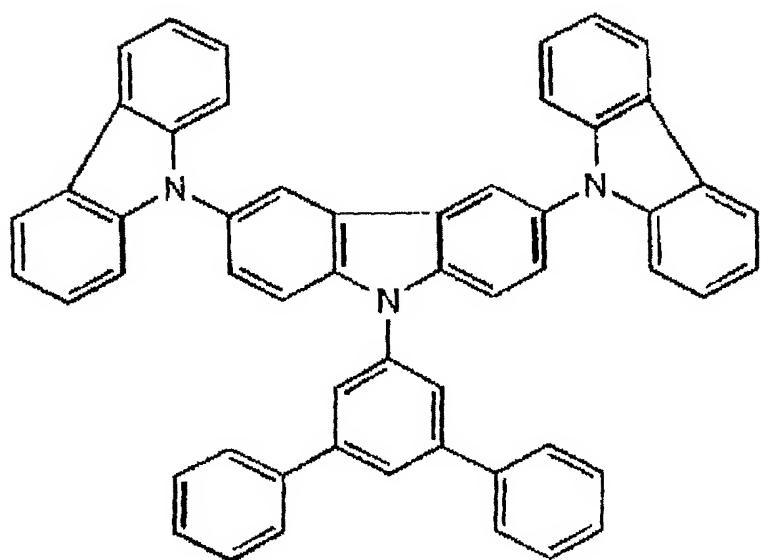
(10)



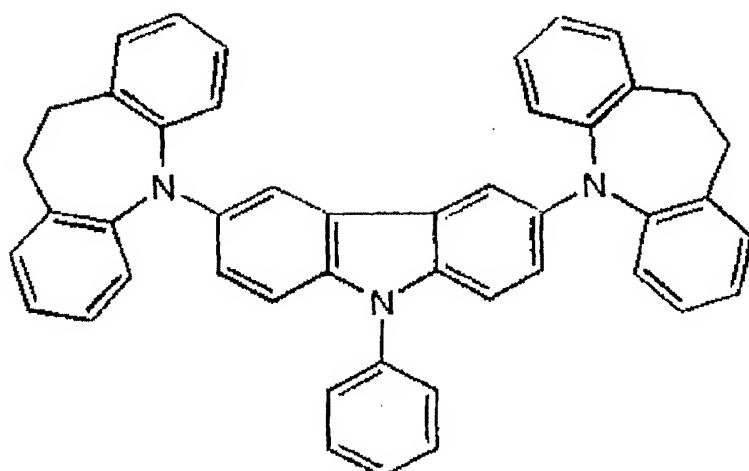




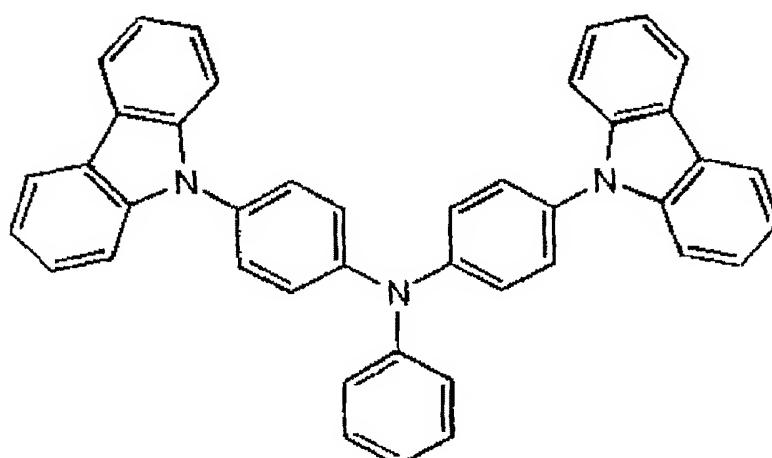
(16)



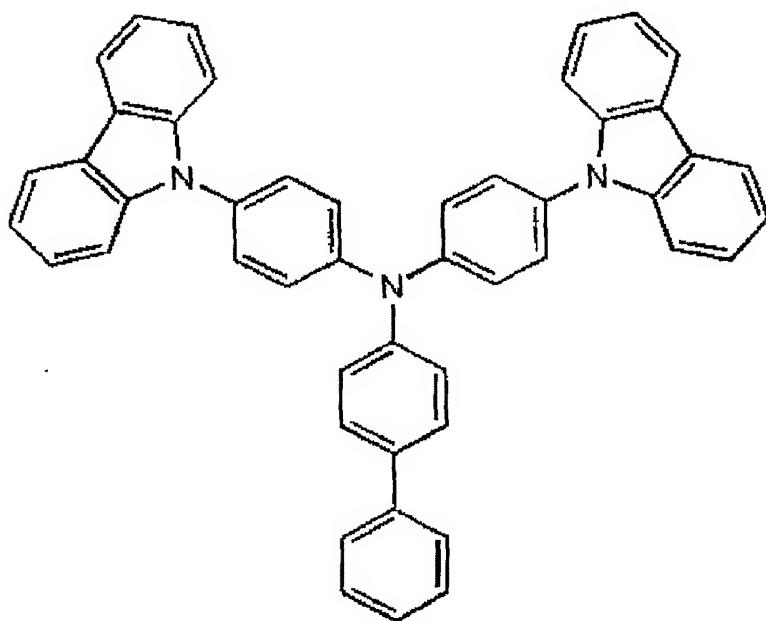
(17)



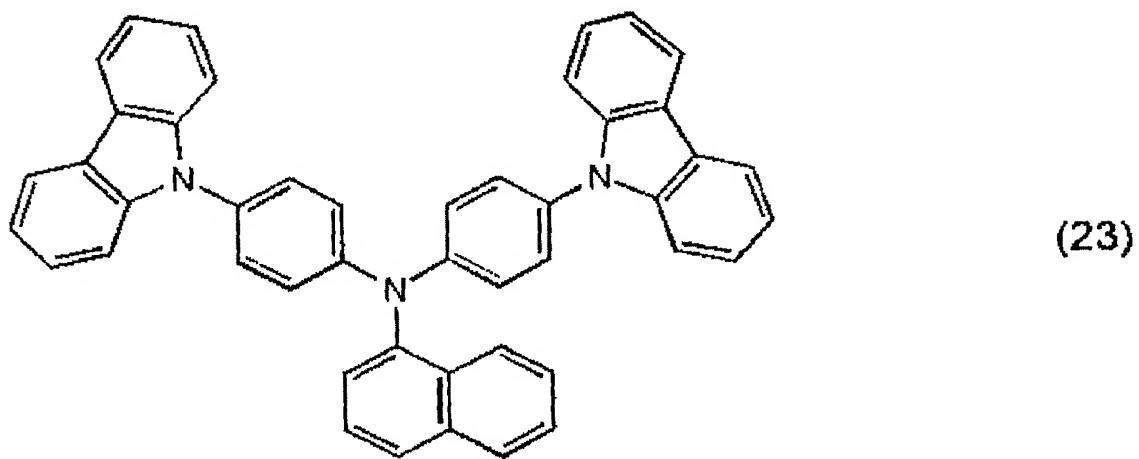
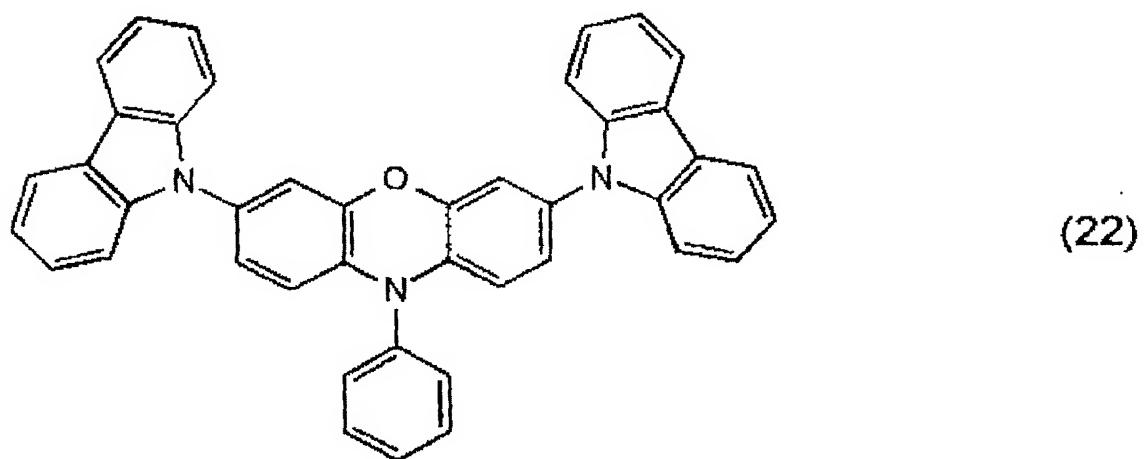
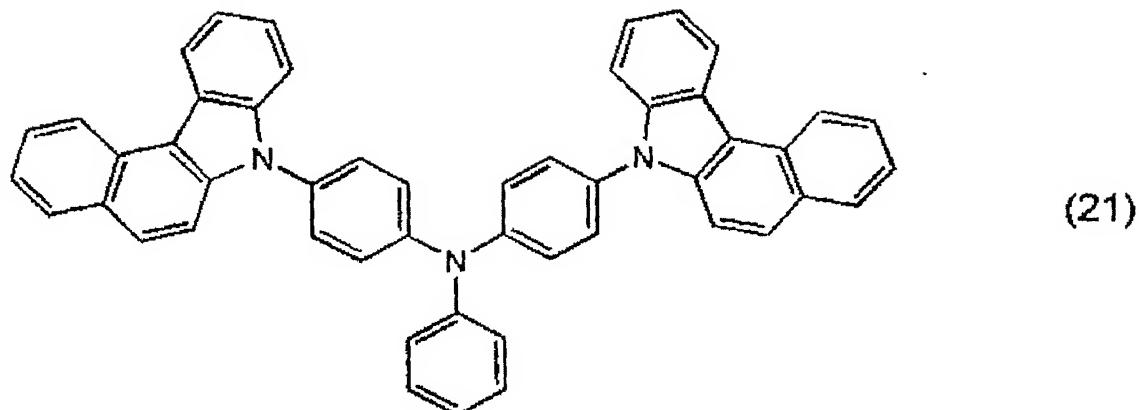
(18)

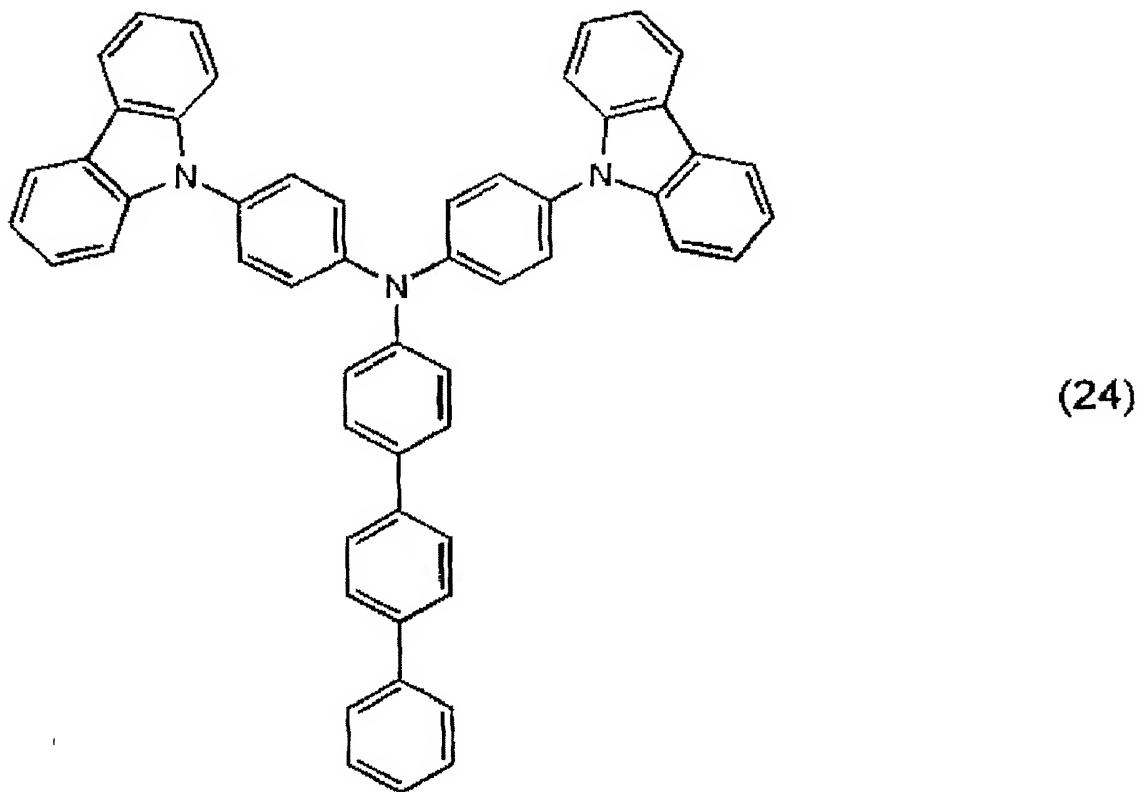


(19)

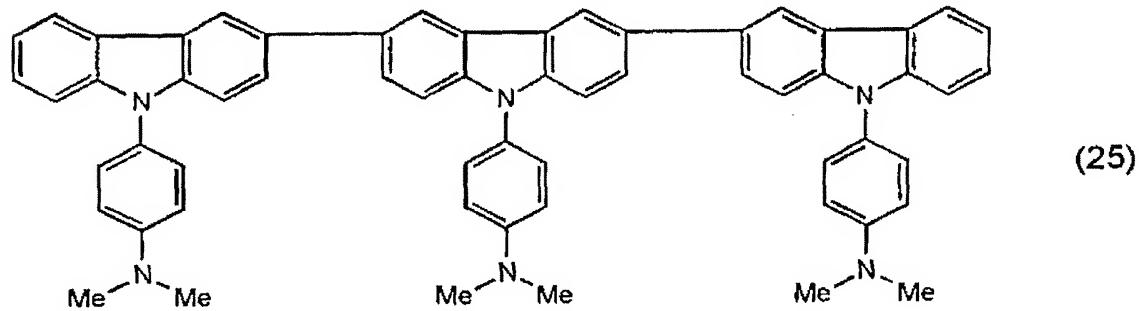


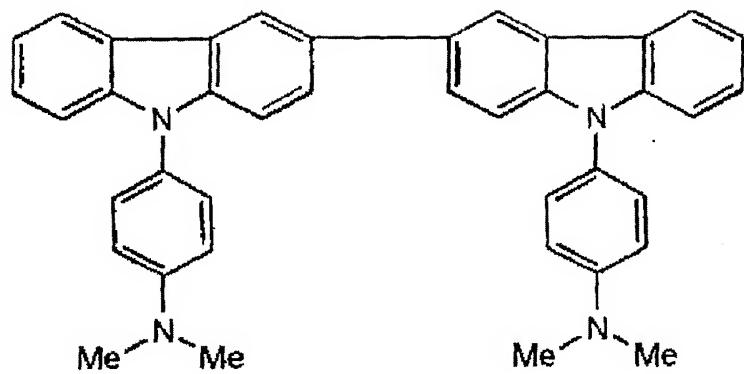
(20)



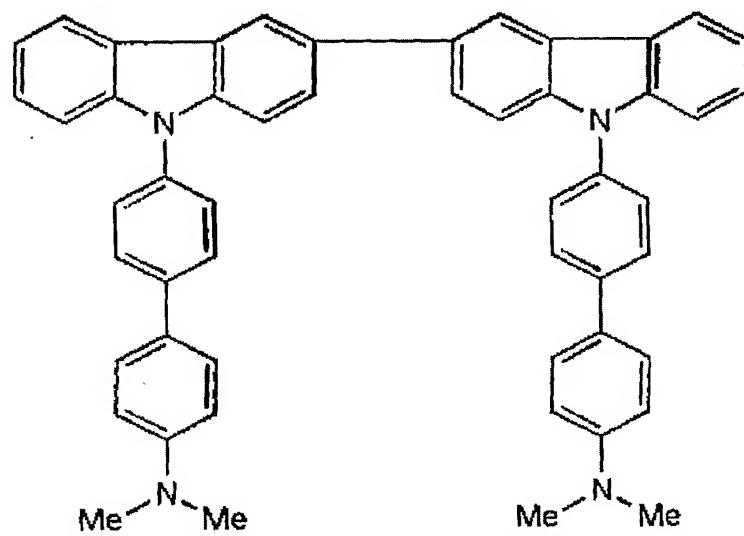


また、一般式（2）で表される好ましいカルバゾール誘導体の具体例として、式（25）～（29）に示す化合物群が挙げられる。なお、式中、メチル基をMeと略記する場合がある。

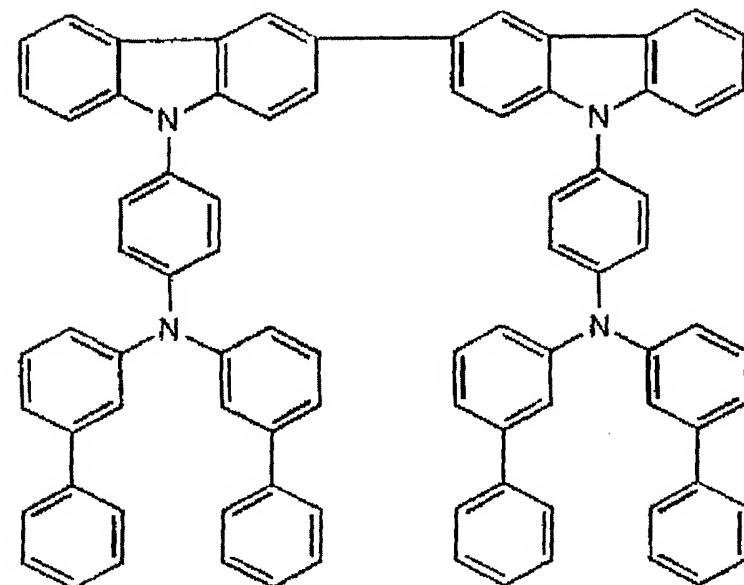




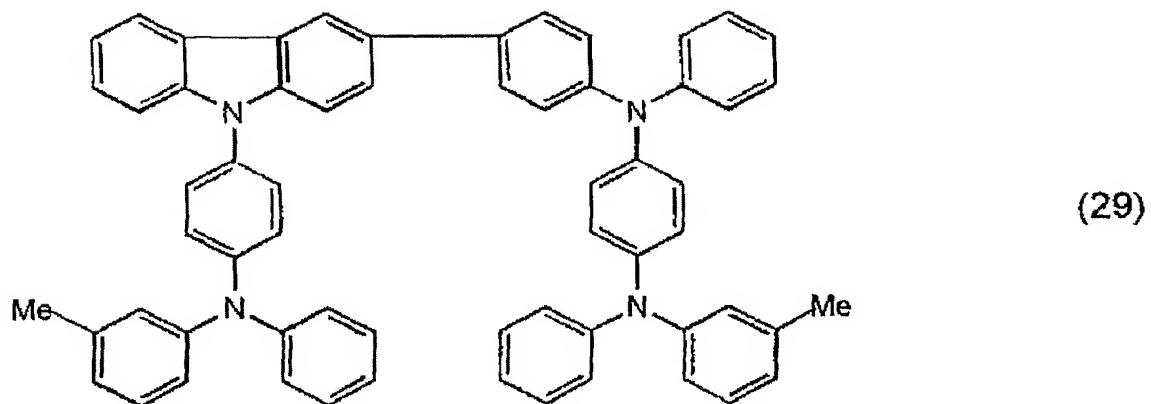
(26)



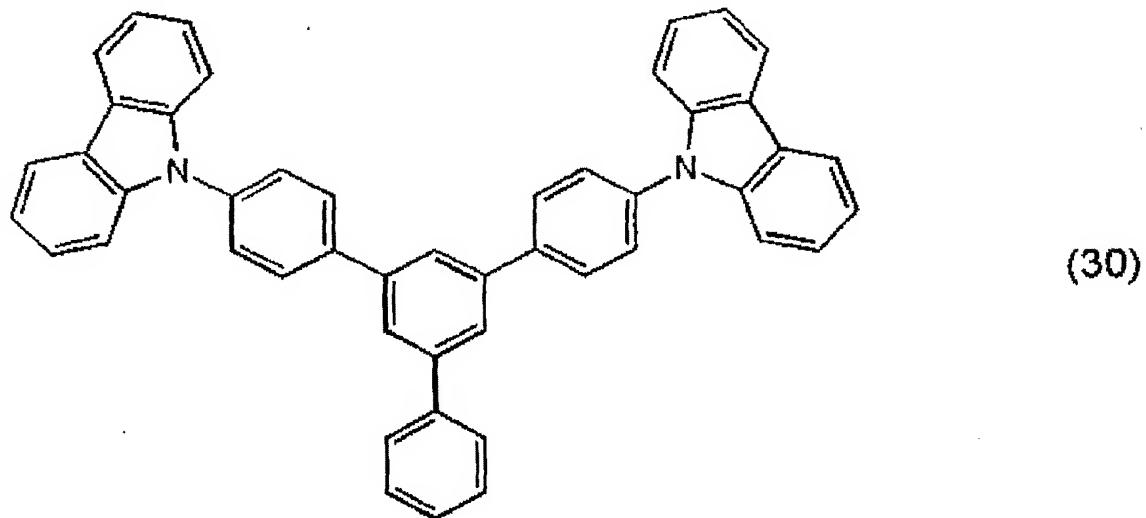
(27)

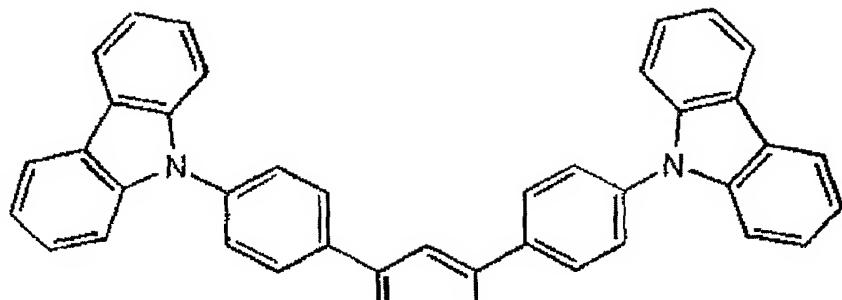


(28)

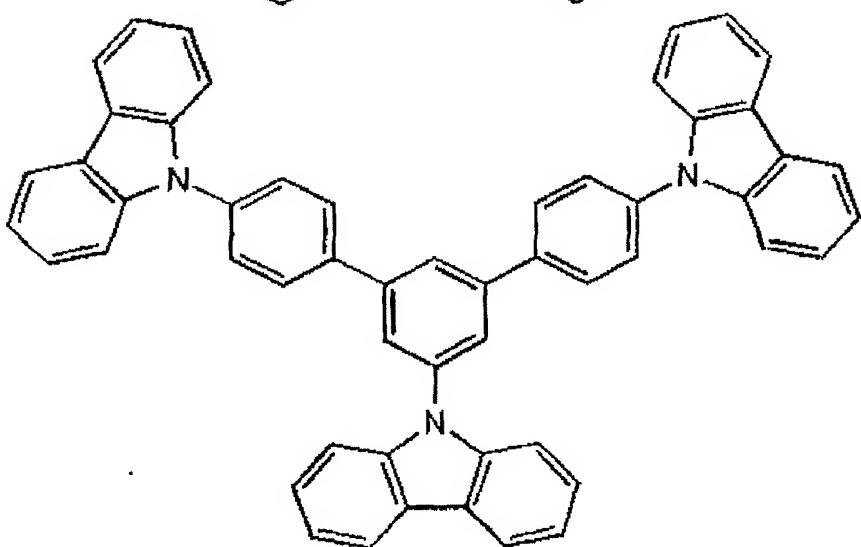


また、一般式（3）で表される好ましいカルバゾール誘導体の具体例として、式（30）～（41）に示す化合物群が挙げられる。

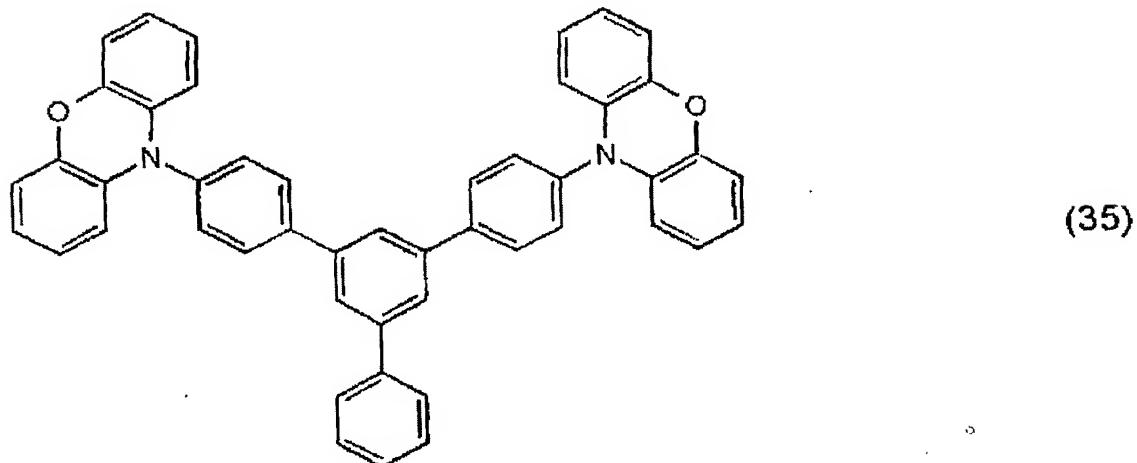
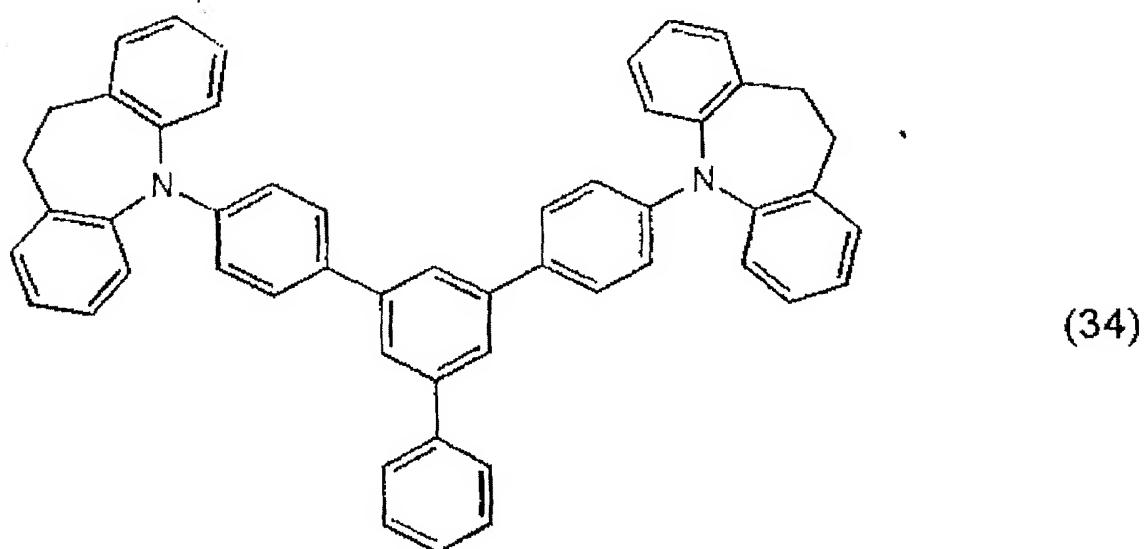
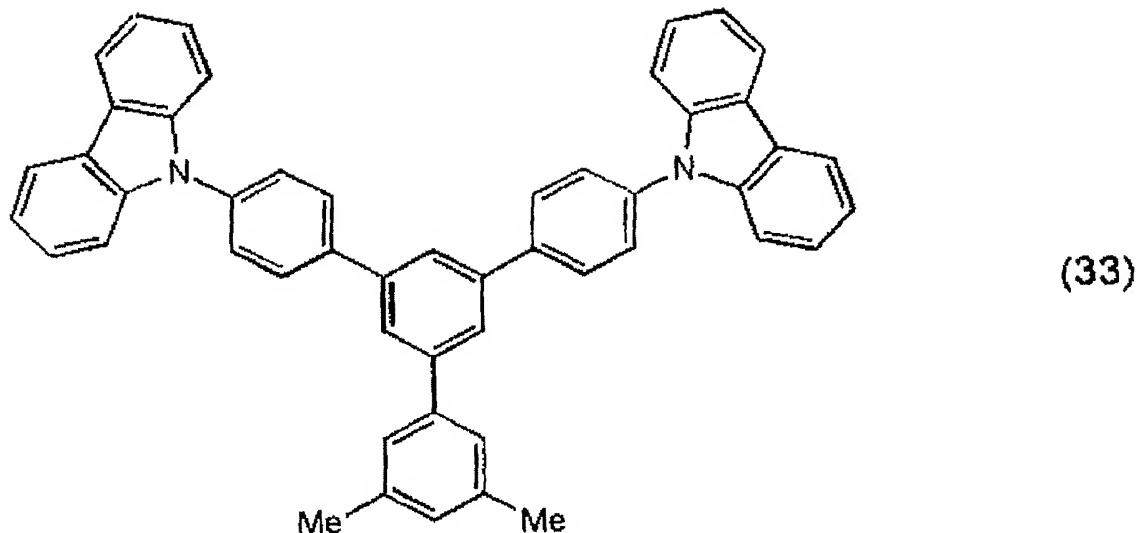


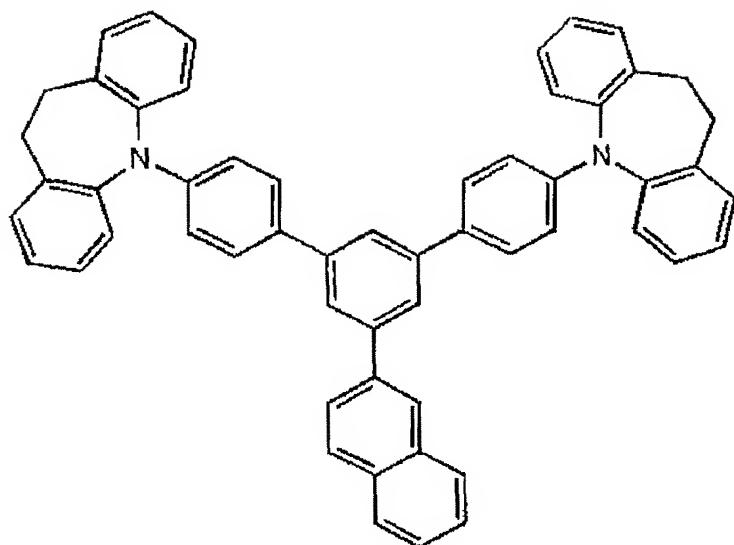


(31)

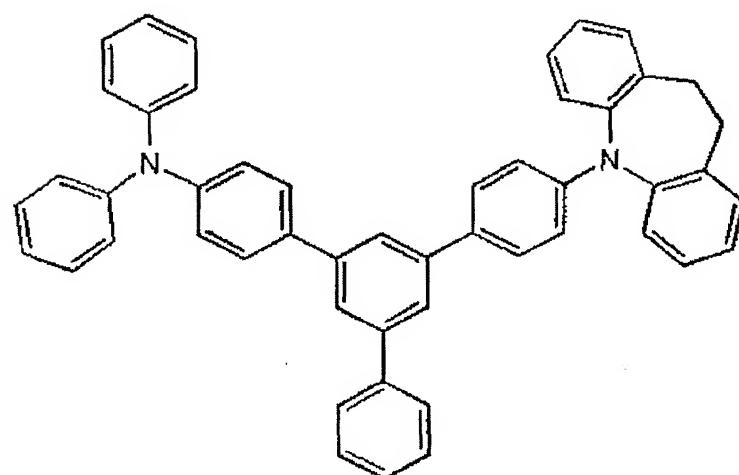


(32)

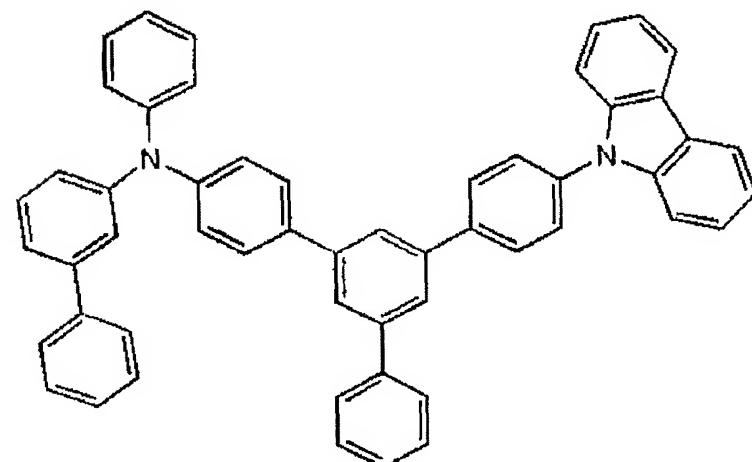




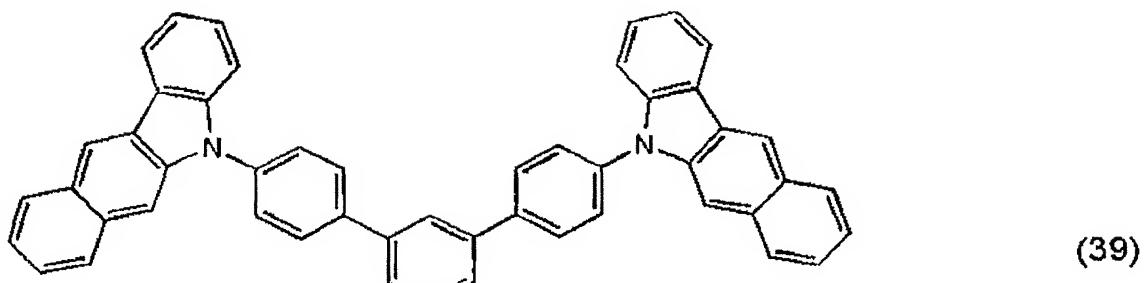
(36)



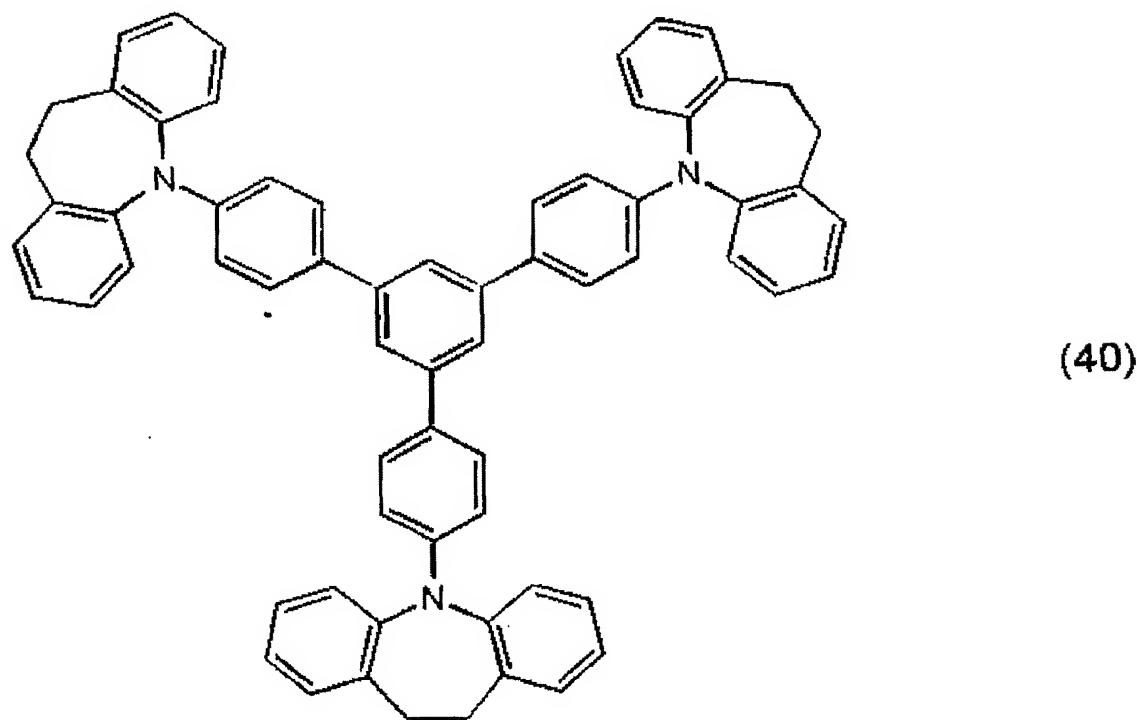
(37)



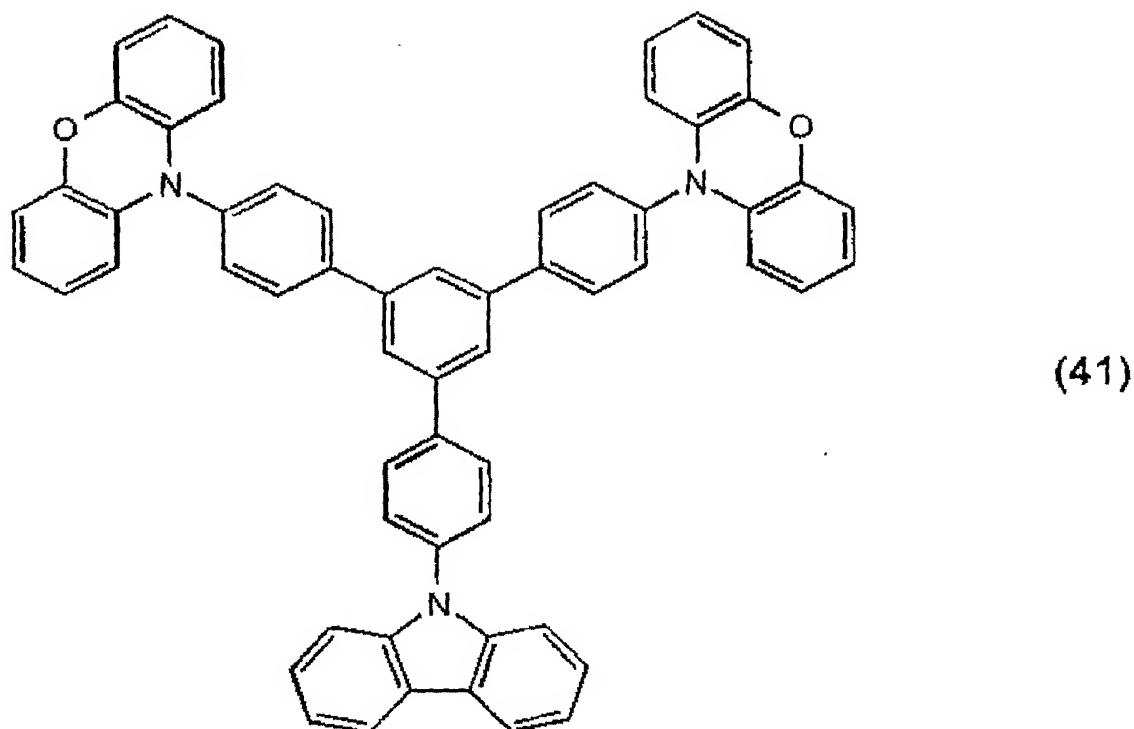
(38)



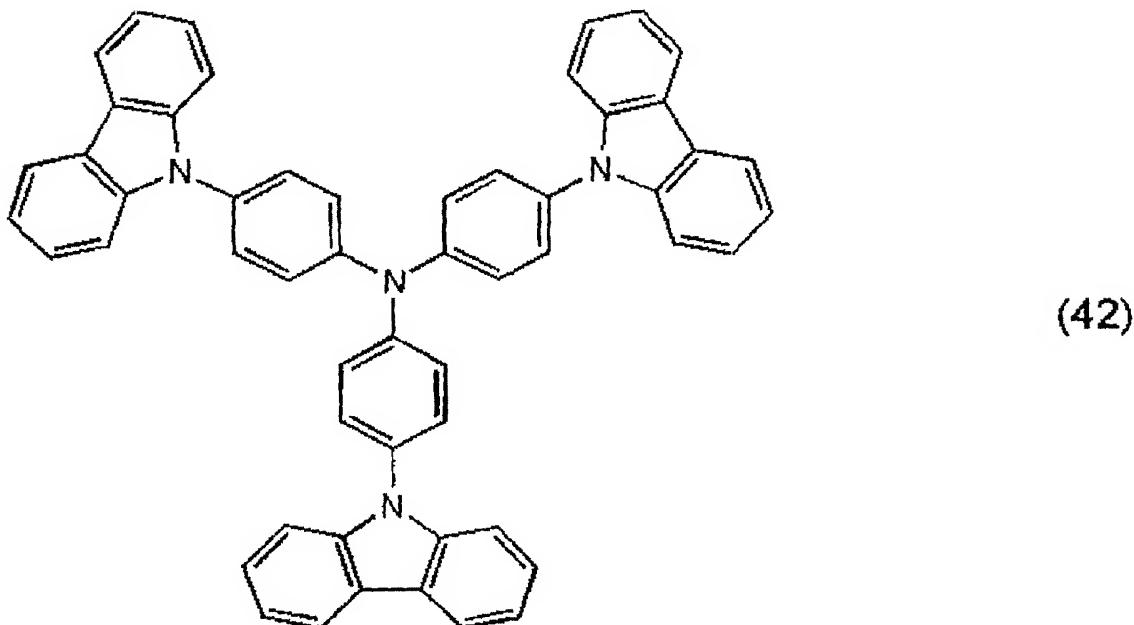
(39)

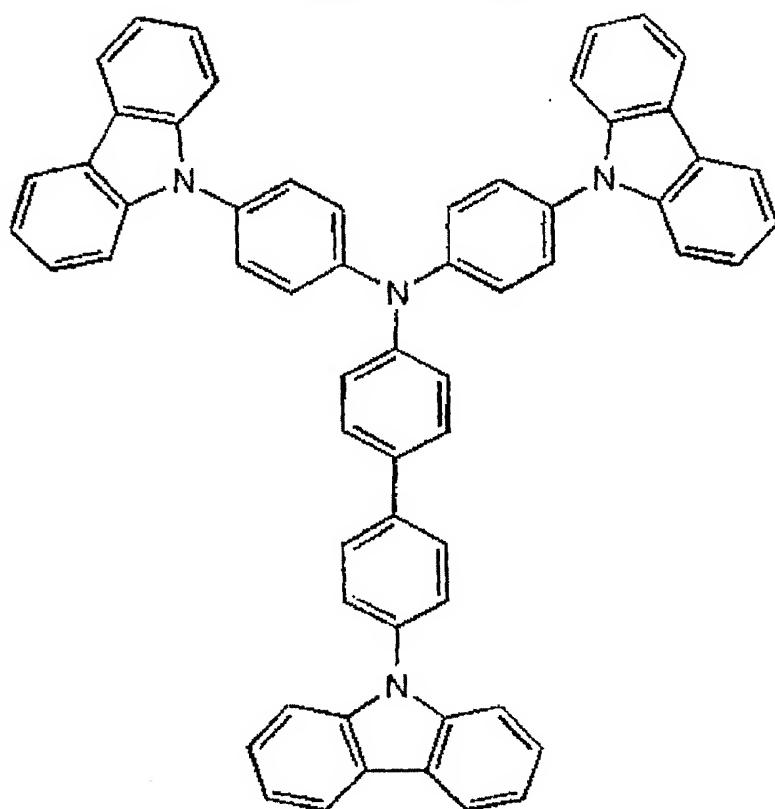
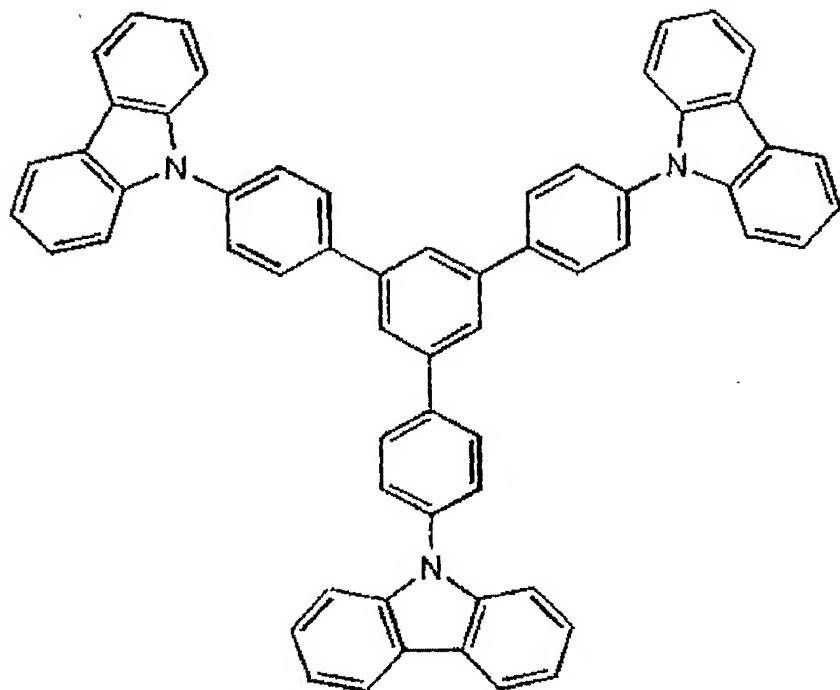


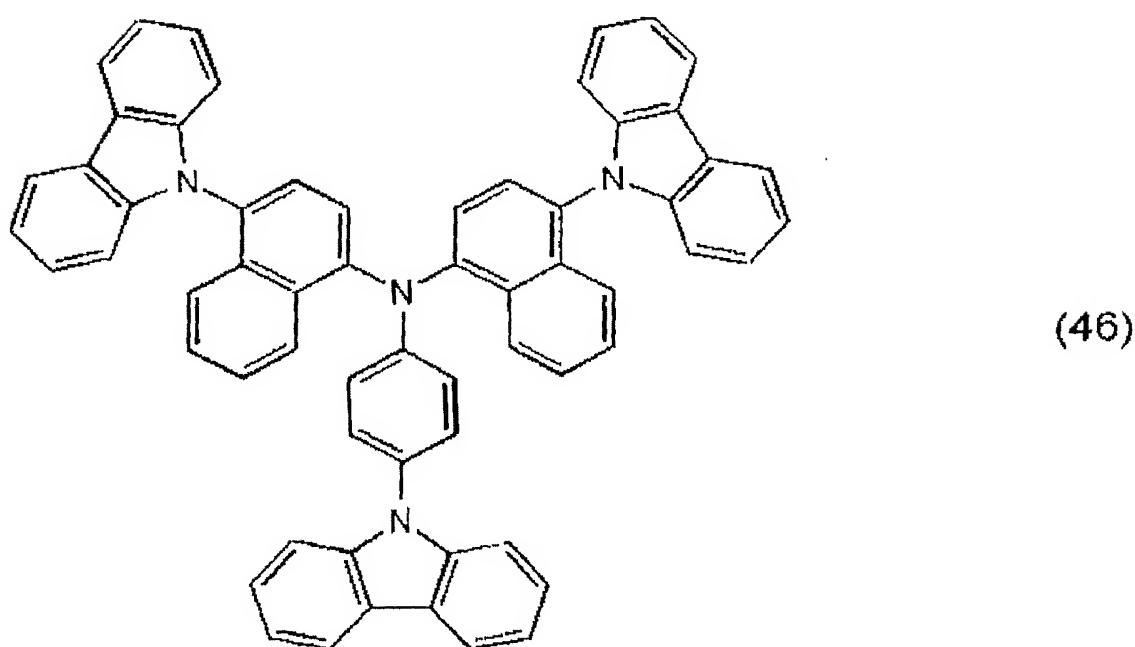
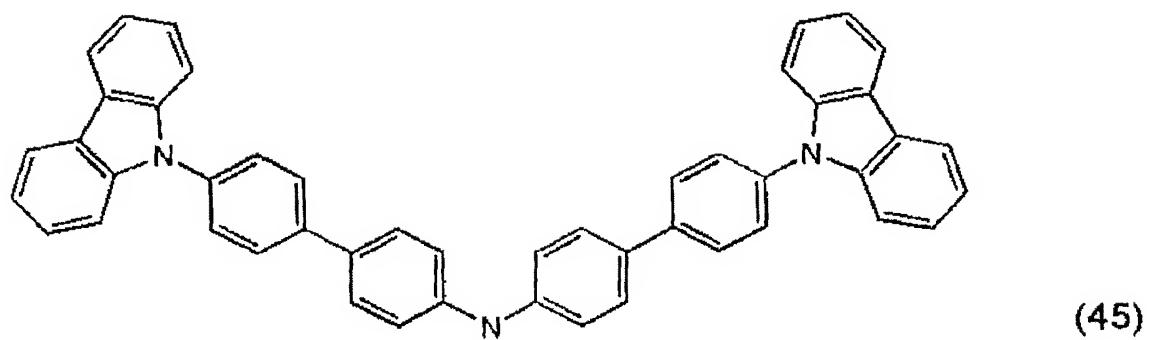
(40)

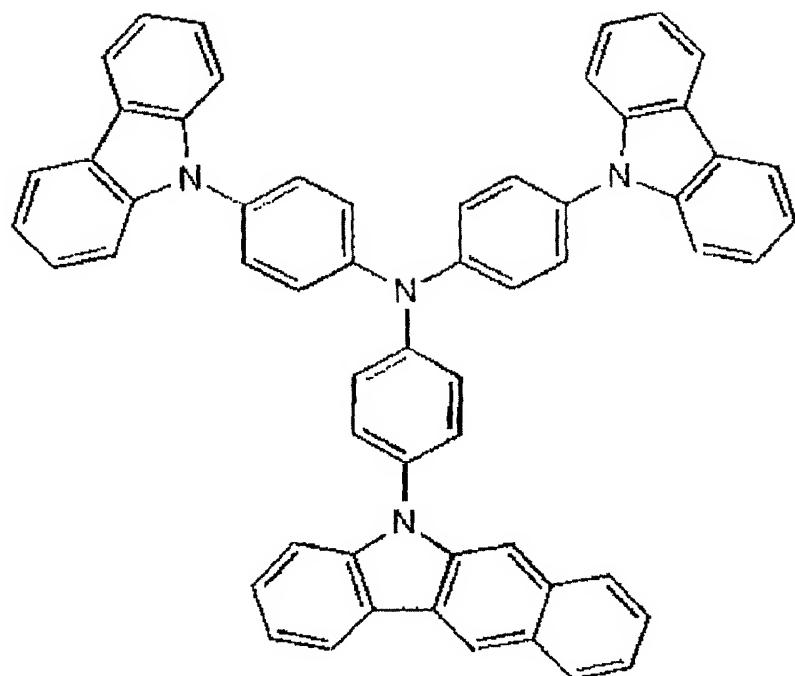


また、一般式（4）で表される好ましいカルバゾール誘導体の具体例として、式（42）～（49）に示す化合物群が挙げられる。

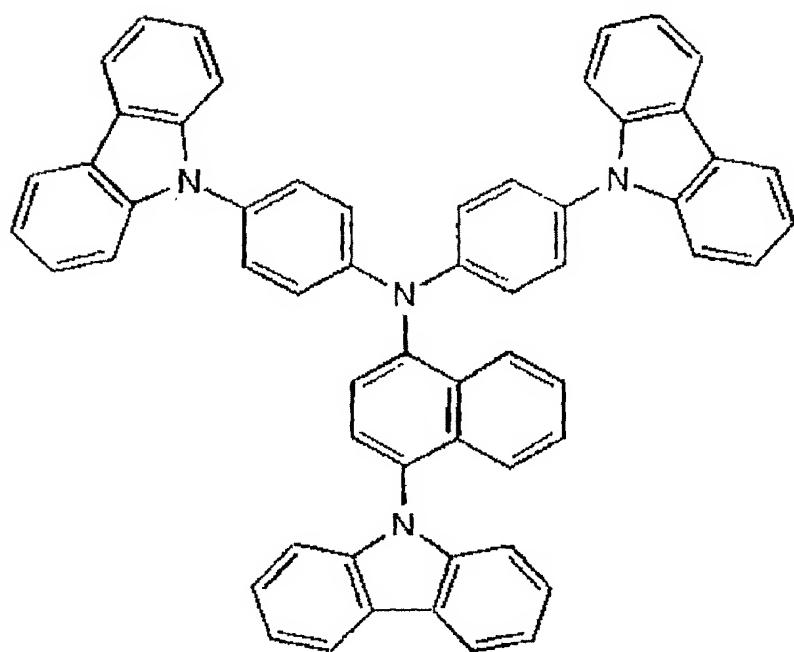




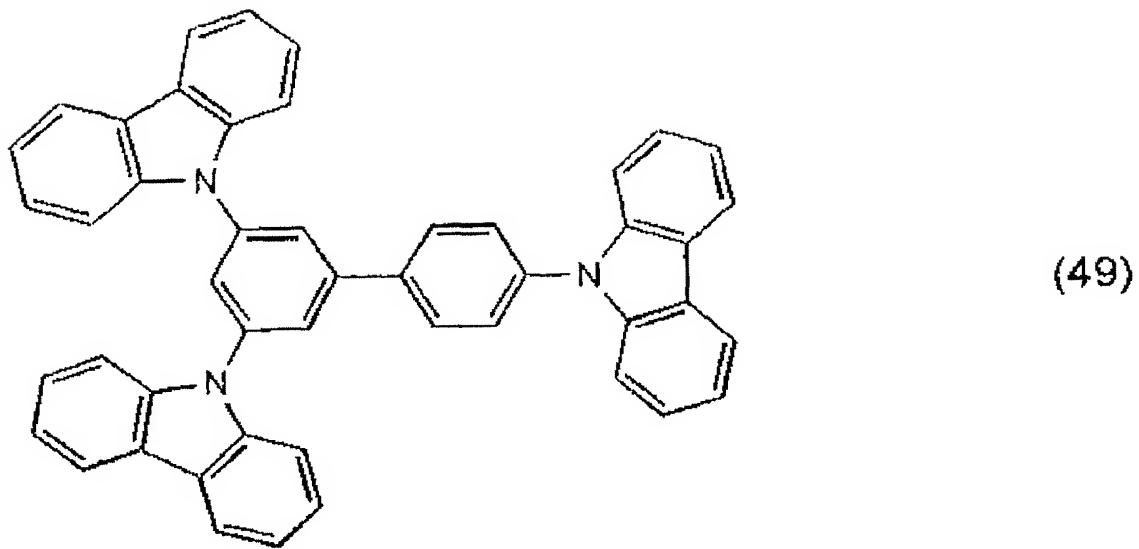




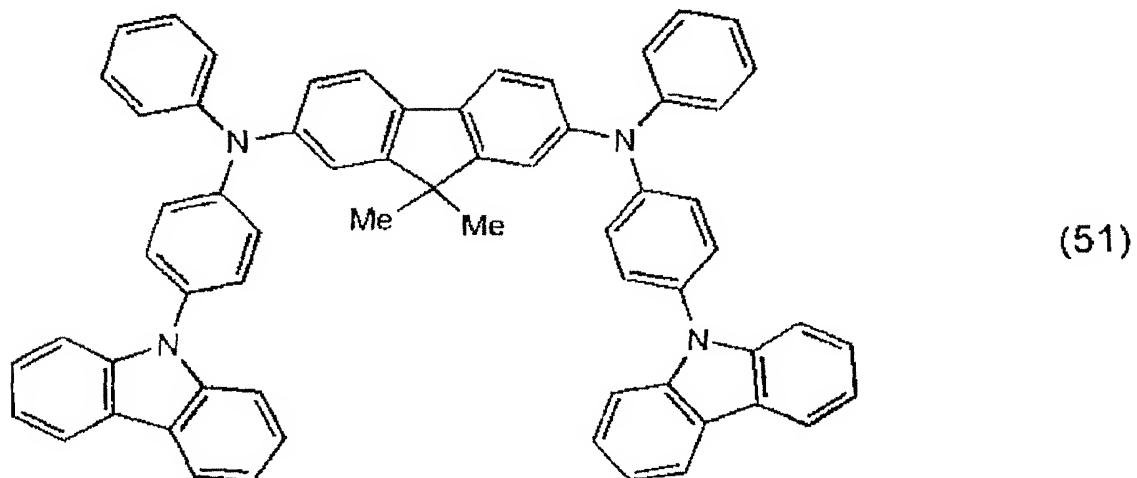
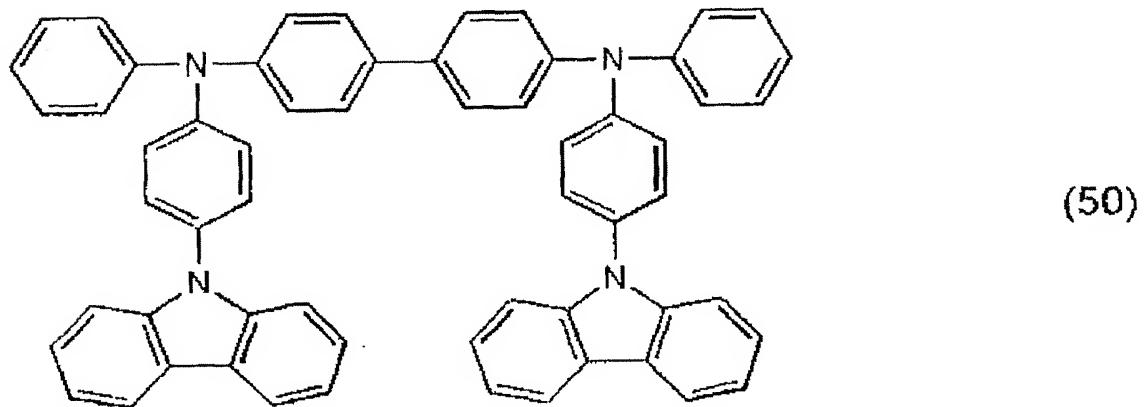
(47)

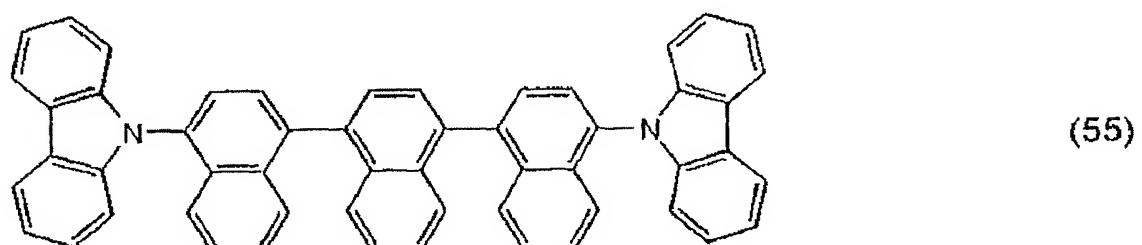
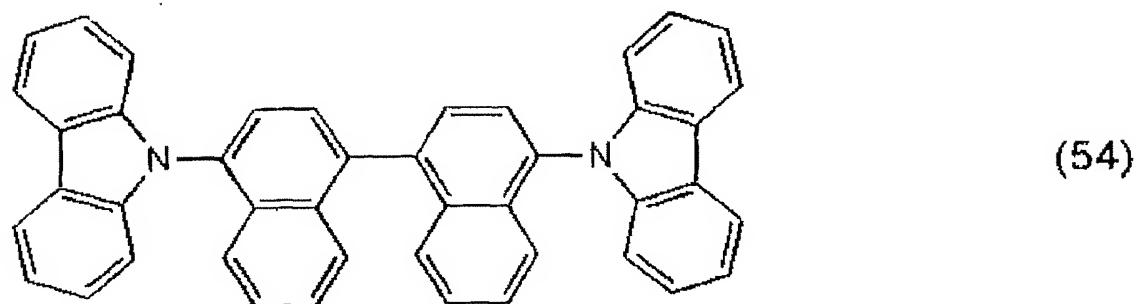
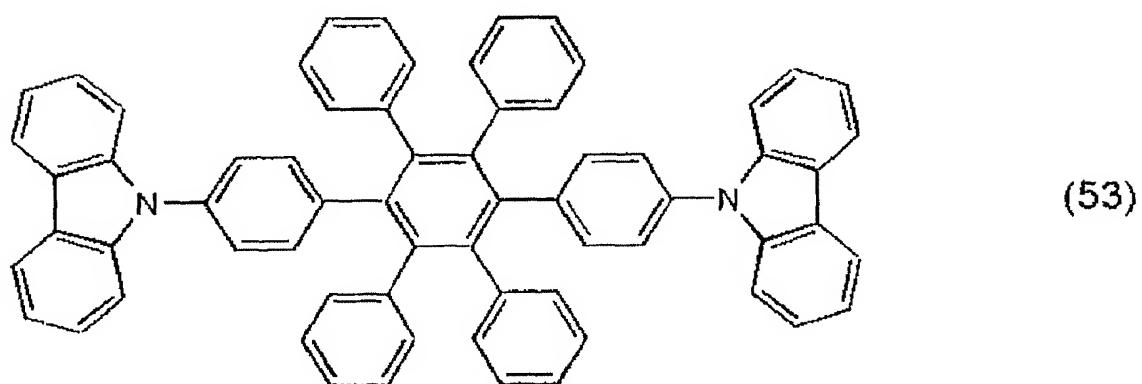
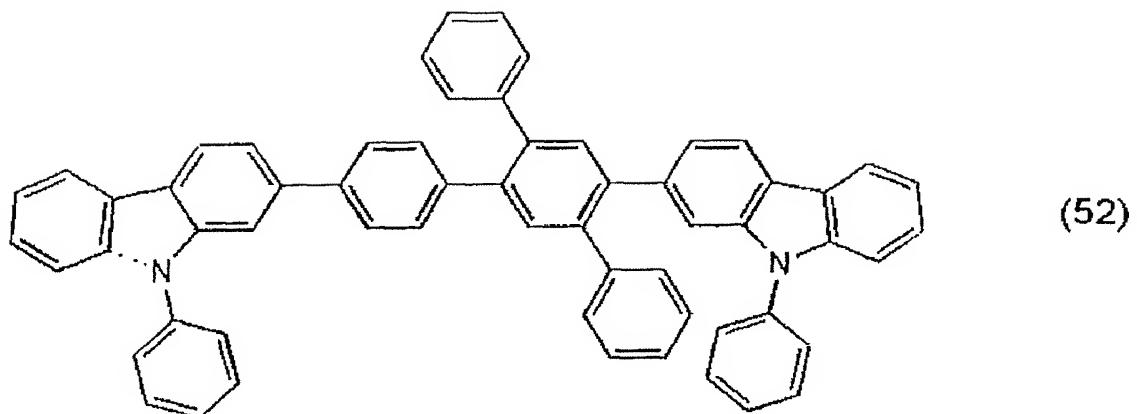


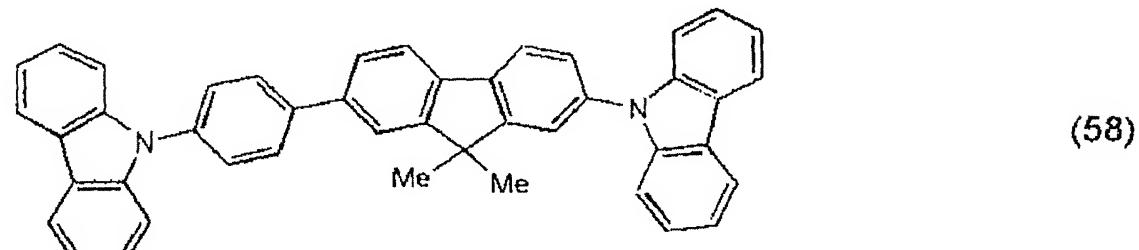
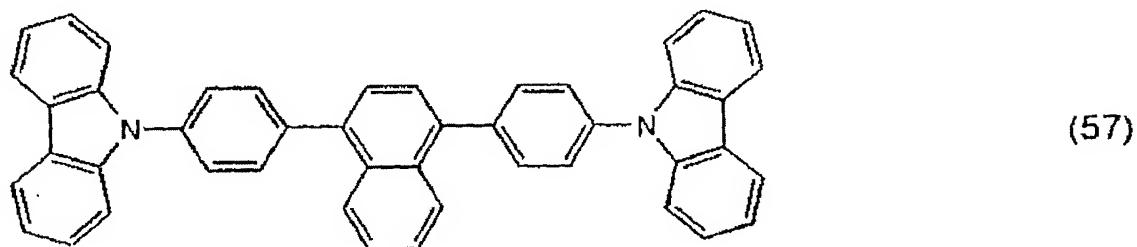
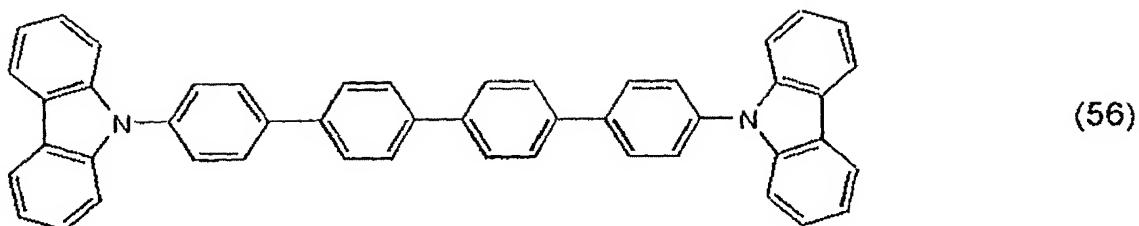
(48)



さらに一般式（1）～（4）以外の構造を有するカルバゾール誘導体の具体例として、式（50）～（59）に示す化合物群が挙げられる。







[式(59)中、繰り返し数 r は3から20の整数である。]

2. りん光性ドーパント

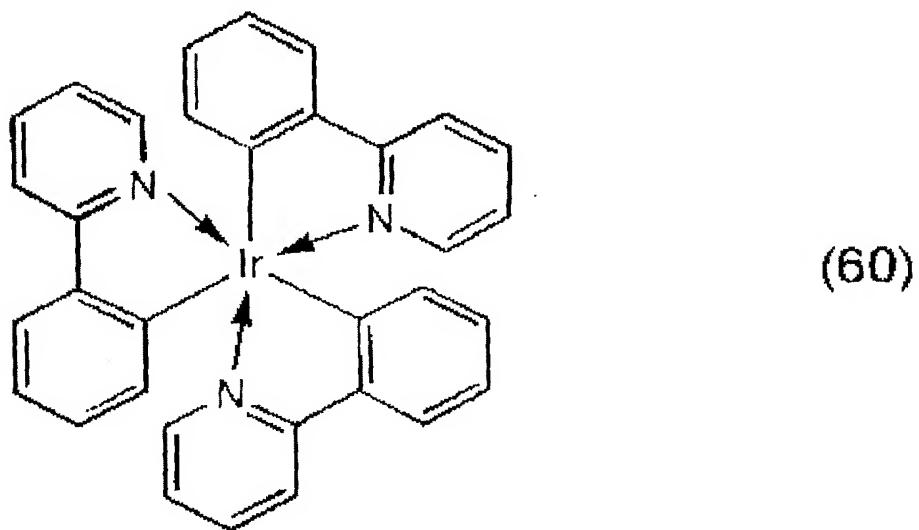
(1) 種類

① 金属錯体

りん光性ドーパントが、Ir、Ru、Pd、Pt、Os、およびReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましい。

この理由は、りん光性ドーパントが、これらの金属錯体であれば、ホスト材料であるカルバゾール誘導体の三重項励起子から効果的にエネルギーを移動させることができるためである。

なお、りん光性ドーパントとして、より具体的には、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム、トリス（2-フェニルピリジン）ルテニウム、トリス（2-フェニルピリジン）パラジウム、ビス（2-フェニルピリジン）白金、トリス（2-フェニルピリジン）オスミウム、トリス（2-フェニルピリジン）レニウム、オクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等の金属錯体が挙げられるが、より効果的にエネルギー移動を行い、蛍光発光させるために、Irを含む金属錯体、例えば、下式（60）で表される、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウムであることがより好ましい。



②金属錯体の配位子

また、りん光性ドーパントの金属錯体の配位子の少なくとも1つが、フェニルピリジン骨格、ビピリジル骨格およびフェナントロリン骨格からなる群から選択される少なくとも一つの骨格を有することが好ましい。

この理由は、これらの電子吸引性の骨格を分子内に有することにより、カルバゾール誘導体の三重項励起子から効果的にエネルギーを移動させることができるためである。

特に、これらの骨格のうち、りん光性ドーパントとして、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム等のように、フェニルピリジン骨格を有することがより好ましい。

(2) 添加量

また、りん光性ドーパントの配合量を、カルバゾール誘導体（ホスト材料）の配合量100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるりん光性ドーパントの配合量が0.1重量部未満となると、添加効果が発現せず、カルバゾール誘導体の三重項励起子から効果的にエネルギーを移動させることができない場合があるためである。一方、かかるりん光性ドーパントの配合量が30重量部を超えると、りん光性ドーパントを均一に配合することが困難となり、発光輝度がばらつく場合があるためである。

したがって、かかるりん光性ドーパントの配合量を0.5～20重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、1～15重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

3. 有機発光媒体における他の有機層

(1) 正孔注入層

また、有機発光媒体において、厚さ5nm～5μmの正孔注入層を設けることが好ましい。このような正孔注入層を設けることにより、有機発光層への正孔注入が良好となり、高い発光輝度が得られ、あるいは、低電圧駆動が可能となる。

また、有機発光媒体における正孔注入層には、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の範囲の電圧を印加した場合に測定される正孔移動度が、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ 以上であって、イオン化工エネルギーが5.5eV以下である化合物を使用することが好ましい。

このような正孔注入層の構成材料としては、具体的に、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、縮合芳香族環化合物、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（NPDと略記する。）や、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン（MTDATAと略記する。）等の有機化合物が挙げられる。

また、正孔注入層の構成材料として、p型-Siやp型-SiC等の無機化合

物を使用することも好ましい。

なお、上述した正孔注入層と、陽極層との間、あるいは、上述した正孔注入層と、有機発光層との間に、導電率が $1 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 以上の有機半導体層を設けることも好ましい。このような有機半導体層を設けることにより、さらに有機発光層への正孔注入がより良好となる。

(2) 電子注入層

また、有機発光媒体において、厚さ $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ の電子注入層を設けることが好ましい。このように電子注入層を設けることにより、有機発光層への電子注入が良好となり、高い発光輝度が得られたり、あるいは、低電圧駆動が可能となる。

また、このような電子注入層は、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の範囲の電圧を印加した場合に測定される電子移動度が、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ 以上であって、イオン化エネルギーが 5.5 eV を超える化合物を使用することが好ましい。

さらに、このような電子注入層の構成材料としては、具体的に、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体(A1キレート:A1q)、またはその誘導体、あるいは、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。

なお、電子注入層に、後述する正孔障壁層と同様に、アルカリ金属を含有させることにより、著しく低電圧化が図れるとともに、長寿命化を図ることができる。

(3) 正孔障壁層

また、有機発光層と、陰極との間に、厚さ $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ の正孔障壁層を形成することが好ましい。このように正孔障壁層を設けることにより、有機発光層への正孔の閉じ込め性が向上し、高い発光輝度が得られたり、あるいは、低電圧駆動が可能となる。

このような正孔障壁層の構成材料としては、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンや、2,9-ジエチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン等が挙げられるが、アルカリ金属、例えば、LiやCsをさらに含有することが好ましい。

このように、正孔障壁層にアルカリ金属と、正孔障壁層の構成材料とを組み合わせることにより、有機EL素子の駆動に際し、著しく低電圧化が図れるとともに、長寿命化を図ることもできる。

なお、アルカリ金属を含有させる場合、その含有量を正孔障壁層の全体量を100重量%としたときに、0.01～30重量%の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるアルカリ金属の含有量が0.01重量%未満となると添加効果が発現しない場合があるためであり、逆に含有量が30重量%を超えると、アルカリ金属の分散性が不均一になり、発光輝度がばらつく場合があるためである。

したがって、かかるアルカリ金属の含有量を0.05～20重量%の範囲内の値とすることがより好ましく、0.1～1.5重量%の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

4. 電極

(1) 陽極層

陽極層は、有機EL表示装置の構成に応じて下部電極あるいは対向電極に該当するが、当該陽極層は、仕事関数の大きい（例えば、4.0 eV以上）金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的に、インジウムスズ酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、ヨウ化銅（CuI）、酸化スズ（SnO₂）、酸化亜鉛（ZnO）、金、白金、パラジウム等の電極材料を単独で使用するか、あるいはこれらの電極材料を2種以上組み合わせて使用することが好ましい。

これらの電極材料を使用することにより、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、CVD（Chemical Vapor Deposition）法、MOCVD法（Metal Oxide Chemical Vapor Deposition）、プラズマCVD法等の乾燥状態での成膜が可能な方法を用いて、均一な厚さを有する陽極層を形成することができる。

なお、陽極層からEL発光を取り出す場合には、当該陽極層を透明電極とする必要がある。その場合、ITO、IZO、CuI、SnO₂、ZnO等の導電性

透明材料を使用して、EL発光の透過率を70%以上の値とすることが好ましい。

また、陽極層の膜厚も特に制限されるものではないが、10~1,000nmの範囲内の値とするのが好ましく、10~200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

この理由は、陽極層の膜厚をこのような範囲内の値とすることにより、均一な膜厚分布や、70%以上のEL発光の透過率が得られる一方、陽極層のシート抵抗を1,000Ω/□以下の値、より好ましくは、100Ω/□以下の値とすることができるためである。

なお、陽極層（下部電極）と、有機発光媒体と、陰極層（対向電極）とを順次に設け、当該下部電極および対向電極をXYマトリックス状に構成することにより、発光面における任意の画素を発光させることも好ましい。すなわち、陽極層等をこのように構成することにより、有機EL素子において、種々の情報を容易に表示することができる。

（2）陰極層

一方、有機EL素子における陰極層についても、有機EL素子の構成に応じて下部電極または対向電極に該当するが、仕事関数の小さい（例えば、4.0eV未満）金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物あるいは含有物を使用することが好ましい。

具体的には、ナトリウム、ナトリウムーカリウム合金、セシウム、マグネシウム、リチウム、マグネシウムー銀合金、アルミニウム、酸化アルミニウム、アルミニウムーリチウム合金、インジウム、希土類金属、これらの金属と有機発光媒体材料との混合物、およびこれらの金属と電子注入層材料との混合物等からなる電極材料を単独で使用するか、あるいはこれらの電極材料を2種以上組み合わせて使用することが好ましい。

また、陰極層の膜厚についても、陽極層と同様に、特に制限されるものではないが、具体的に10~1,000nmの範囲内の値とするのが好ましく、10~200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

さらに、陰極層からEL発光を取り出す場合には、当該陰極層を透明電極とする必要があり、その場合、EL発光の透過率を70%以上の値とすることが好ま

しい。

なお、陰極層についても、陽極層と同様に、真空蒸着法や、スパッタリング法等の乾燥状態での成膜が可能な方法を用いて形成することが好ましい。

5. 支持基板

有機EL素子における支持基板は、機械的強度に優れ、水分や酸素の透過性が少ないものが好ましく、具体的には、ガラス板、金属板、セラミックス板、あるいはプラスチック板（ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等）等を挙げができる。

また、これらの材料からなる支持基板は、有機EL素子内への水分の侵入を避けるために、さらに無機膜を形成したり、フッ素樹脂を塗布したりして、防湿処理や疎水性処理を施してあることが好ましい。

また、特に有機発光媒体への水分の侵入を避けるために、支持基板における含水率およびガス透過係数を小さくすることが好ましい。具体的に、支持基板の含水率を0.0001重量%以下の値およびガス透過係数を $1 \times 10^{-13} \text{ cm} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下の値のとすることがそれぞれ好ましい。

実施例

[実施例1]

（有機EL素子の作成）

①洗浄

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマティック社製）を、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行った後、UVオゾン洗浄を30分間行った。

②正孔注入層の形成

洗浄後のITO透明電極付きガラス基板を、真空蒸着装置内の基板ホルダーに装着し、ITO透明電極上に、N,N-ビス（N,N-ジフェニル-4-アミノフェニル）-N,N-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニ

ル（以下、TPD232と略記する。）を真空度 665×10^{-7} Pa、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$ nm/sec.の条件で蒸着し、膜厚60nmの第1の正孔注入層（正孔輸送層の機能も有している。）を成膜した。

このTPD232膜上に、真空度 665×10^{-7} Pa、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$ nm/sec.の条件で、4,4-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（以下、NPDと略記する。）を蒸着し、膜厚20nmの第2の正孔注入層（正孔輸送層の機能も有している。）を成膜した。

③有機発光層の形成

次いで、同様の真空蒸着装置を用いて、前工程で形成したNPD膜上に、式(9)で表されるカルバゾール系化合物（Tg110°C以上）を、真空度 665×10^{-7} Pa、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$ nm/sec.の条件で蒸着し、膜厚30nmの有機発光層とした。

この時、式(9)で表されるカルバゾール系化合物の蒸着と同時に、りん光性ドーパントとして、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを二元蒸着（同時蒸着）した。なお、りん光性ドーパントの蒸着速度を調節し、有機発光層の全体量を100重量%としたときに、りん光性ドーパントの配合量が7重量%となるように蒸着した。

④正孔障壁層の形成

次いで、同様の真空蒸着装置を用いて、前工程で形成した有機発光層上に、真空度 665×10^{-7} Pa、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$ nm/sec.の条件で、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（以下、BCPと略記する。）を膜厚10nmの正孔障壁層として蒸着した。

⑤電子注入層の形成

次いで、同様の真空蒸着装置を用いて、前工程で形成した正孔障壁層上に、真空度 665×10^{-7} Pa、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$ nm/sec.の条件で、トリス(8-キノリノール)アルミニウム膜（以下、Alq膜と略記する。）を成膜し、電子注入層とした。

この時、Li（Li源：サエスゲッター社製）とAlqとを1:1のモル比となるように二元蒸着（同時蒸着）し、電子注入層としての膜厚20nmのAlq/Li膜を成膜した。

⑥陰極の形成

次いで、同様の真空蒸着装置を用いて、前工程で形成した電子注入層上に、真空度 6.65×10^{-7} Pa、蒸着速度 $0.5 \sim 1.0$ nm/sec. の条件で、金属 Al を蒸着して、膜厚 150 nm の陰極とした。

⑦封止工程

得られた有機 EL 素子を、乾燥窒素を導入したドライボックス内に収容し、さらに青色ガラスで発光面を被覆するとともに、周辺部に対してカチオン硬化型接着剤 TB 3102 (スリーボンド (株) 製) を処理して封止した。

このようにして、実施例 1 の有機 EL 素子とした。

(有機 EL 素子の評価)

得られた有機 EL 素子における陽極と陰極との間に、直流電圧 6 V を印加したところ、発光輝度が $1,200$ cd/m² であり、発光効率が 40 cd/A である緑色発光が得られることを確認した。

そして、初期輝度が 500 cd/m² である低電流駆動を行い、寿命試験を実施した。その結果、初期輝度が半分となる駆動時間である半減期は、500 時間であり、実用的な時間であることを確認した。

さらに、耐熱試験として、85 °C 環境条件において、通電試験を実施したところ、通電後 200 時間経過した後でも、十分な発光輝度を有する緑色発光が得られることを確認した。

得られた結果を表 1 に示す。

[実施例 2]

実施例 1 の正孔障壁層において、BCP を蒸着する際、アルカリ金属である金属 Li と、BCP とを、モル比 1 : 1 の割合で同時蒸着した以外は、実施例 1 と同様の方法で有機 EL 素子を作成して、評価した。

その結果、直流電圧 5 V の印加であっても、発光輝度が $1,300$ cd/m²、発光効率が 37 cd/A の緑色発光が得られることを確認した。

また、初期輝度が 500 cd/m² である低電流駆動を行い、寿命試験を実施したところ、半減期は 700 時間であった。

さらに、耐熱試験として、85 °C 環境条件において、通電試験を実施したと

ころ、通電後200時間経過した後でも、十分な発光輝度を有する緑色発光が得られることを確認した。

[実施例3]

実施例1の正孔障壁層において、BCPを蒸着する際、アルカリ金属である金属Csと、BCPとを、モル比1:1の割合で同時蒸着した以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作成して、評価した。

その結果、直流電圧4.5Vの印加であっても、発光輝度が1,200cd/m²、発光効率が40cd/Aの緑色発光が得られることを確認した。

また、初期輝度が500cd/m²である低電流駆動を行い、寿命試験を実施したところ、半減期は800時間であった。

さらに、耐熱試験として、85°C環境条件において、通電試験を実施したところ、通電後200時間経過した後でも、十分な発光輝度を有する緑色発光が得られることを確認した。

[比較例1]

有機発光層に、式(9)で表されるカルバゾール化合物の代わりに、上述した式(6)で表されるカルバゾール化合物(Tg110°C未満)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作成し、評価した。

その結果、直流電圧6Vを印加したところ、発光輝度が1,100cd/m²、発光効率が38cd/Aの緑色発光が得られることを確認した。

しかしながら、初期輝度が500cd/m²である低電流駆動を行い、寿命試験を実施したところ、半減期は150時間と短く、実用上、許容できる時間ではなかった。

さらに、85°Cの高温通電を行ったところ、100時間後にショートが発生し、点灯させることができなくなった。

よって、比較例1の有機EL素子は、耐熱性に乏しく、車載用有機EL素子として使用することは出来ないことが判明した。

[表1]

	有機 発光層 Tg(°C)	正孔 障壁層	電圧 (v)	発光 輝度 (nit)	発光 効率 (cd/A)	発光色	半減 寿命 (Hrs)	85°C通 電試験 (Hrs)
実施例 1	式(9) >110	BCPのみ	6	1200	40	緑色	500	>200
実施例 2	式(9) >110	BCP/Li =1/1	5	1300	37	緑色	700	>200
実施例 3	式(9) >110	BCP/Cs =1/1	4.5	1200	40	緑色	800	>200
比較例 1	式(6) <110	BCPのみ	6	1100	38	緑色	150	<200

[実施例4～9]

カルバゾール系化合物として、実施例1の式(9)で表される化合物の代わりに、式(10)、式(19)、式(26)、式(30)、式(43)および式(55)に示す化合物を使用した以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作成し、評価した。得られた結果を表2に示す。

[表2]

	有機 発光層 Tg(°C)	正孔 障壁層	電圧 (v)	発光 輝度 (nit)	発光 効率 (cd/A)	発光色	半減 寿命 (Hrs)	85°C通 電試験 (Hrs)
実施例 4	式(10) >120	BCPのみ	6	1050	35	緑色	450	>200
実施例 5	式(19) >110	BCPのみ	6	600	18	緑色	350	>200
実施例 6	式(26) >110	BCPのみ	6	450	10	緑色	300	>200
実施例 7	式(30) >110	BCPのみ	6	890	28	緑色	400	>200
実施例 8	式(43) >140	BCPのみ	6	920	30	緑色	550	>200
実施例 9	式(55) >110	BCPのみ	6	350	10	緑色	400	>200

産業上の利用可能性

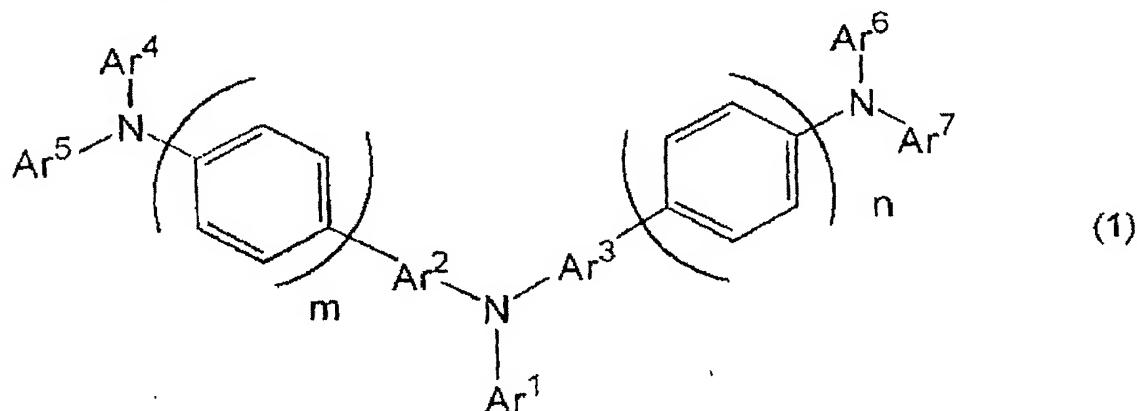
本発明の有機EL素子によれば、有機発光媒体にガラス転移温度が110°C以上のカルバゾール誘導体と、りん光性ドーパントとを含むことにより、室温条件であっても、カルバゾール誘導体の三重項励起子状態を利用することができるとともに、実用的な寿命時間有し、しかも優れた耐熱性が得られるようになった。

請求の範囲

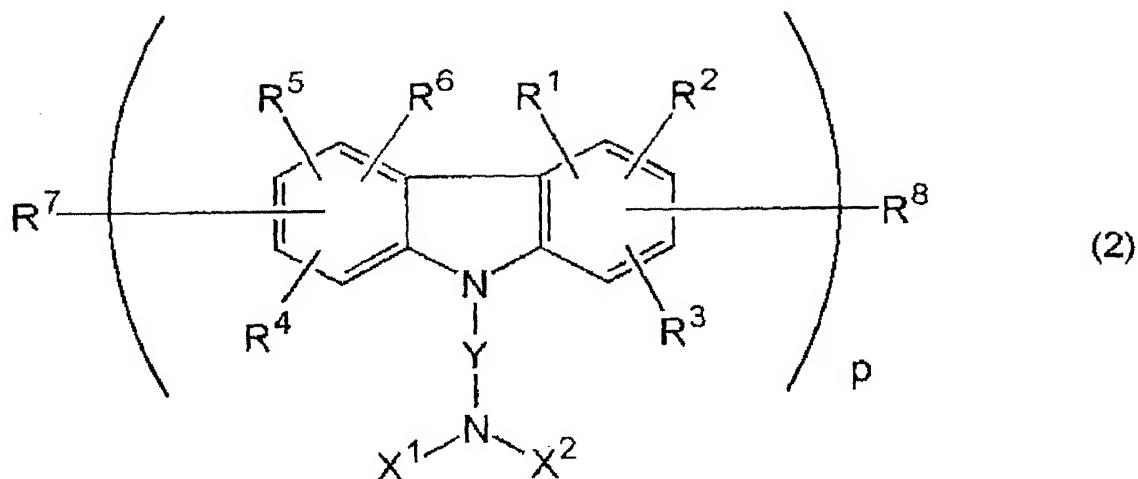
1. 陽極層と、陰極層と、その間に挟持された有機発光層と、を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記有機発光層を、ガラス転移温度が110℃以上のカルバゾール誘導体と、りん光性ドーパントと、を含んで構成してあることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

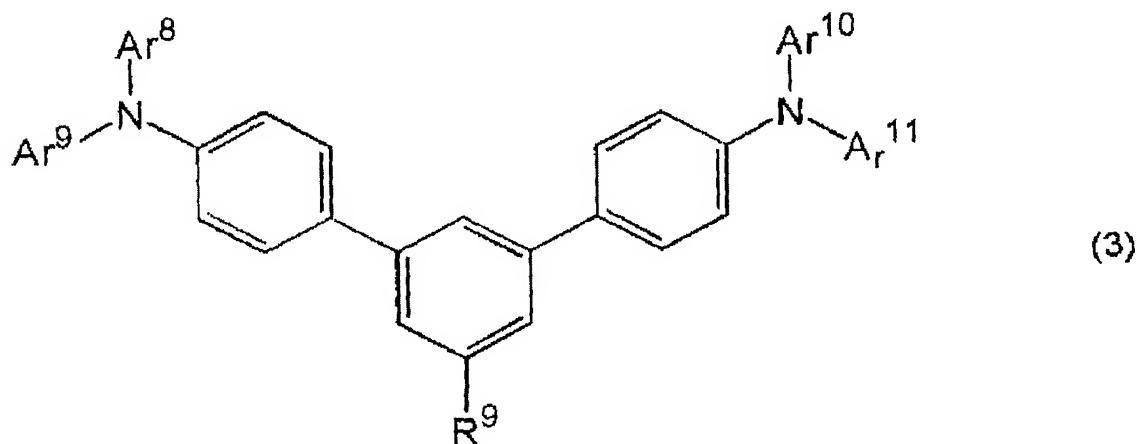
2. 前記カルバゾール誘導体が、下記一般式(1)～(4)で表される化合物の少なくとも一つであることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



[一般式(1)中、Ar¹は、置換または非置換の核炭素数6～50のアリール基であり、Ar²～Ar⁷は、相互に独立である置換または非置換の核炭素数6～50のアリール基またはアリーレン基であり、Ar²とAr³、Ar⁴とAr⁵、またはAr⁶とAr⁷は、それぞれ単結合または連結基である、O、S、あるいは置換もしくは非置換のアルキレンを介して連結される場合があり、繰り返し数mおよびnは、それぞれ0～3の整数である。]



[一般式(2)中、R¹～R⁶は、相互に独立であって、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、シクロアルキル基、フルオロアルキル基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、またはアルコキシ基で表される基であり、R⁷～R⁸は、相互に独立であって、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、またはシクロアルキル基で表される基であり、X¹およびX²は、相互に独立であって、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、またはシクロアルキル基で表される基であり、Yは、単結合、アルキル鎖、アルキレン鎖、シクロアルキル鎖、アリール鎖、またはアラルキル鎖であり、繰り返し数pは、1～3の整数である。]

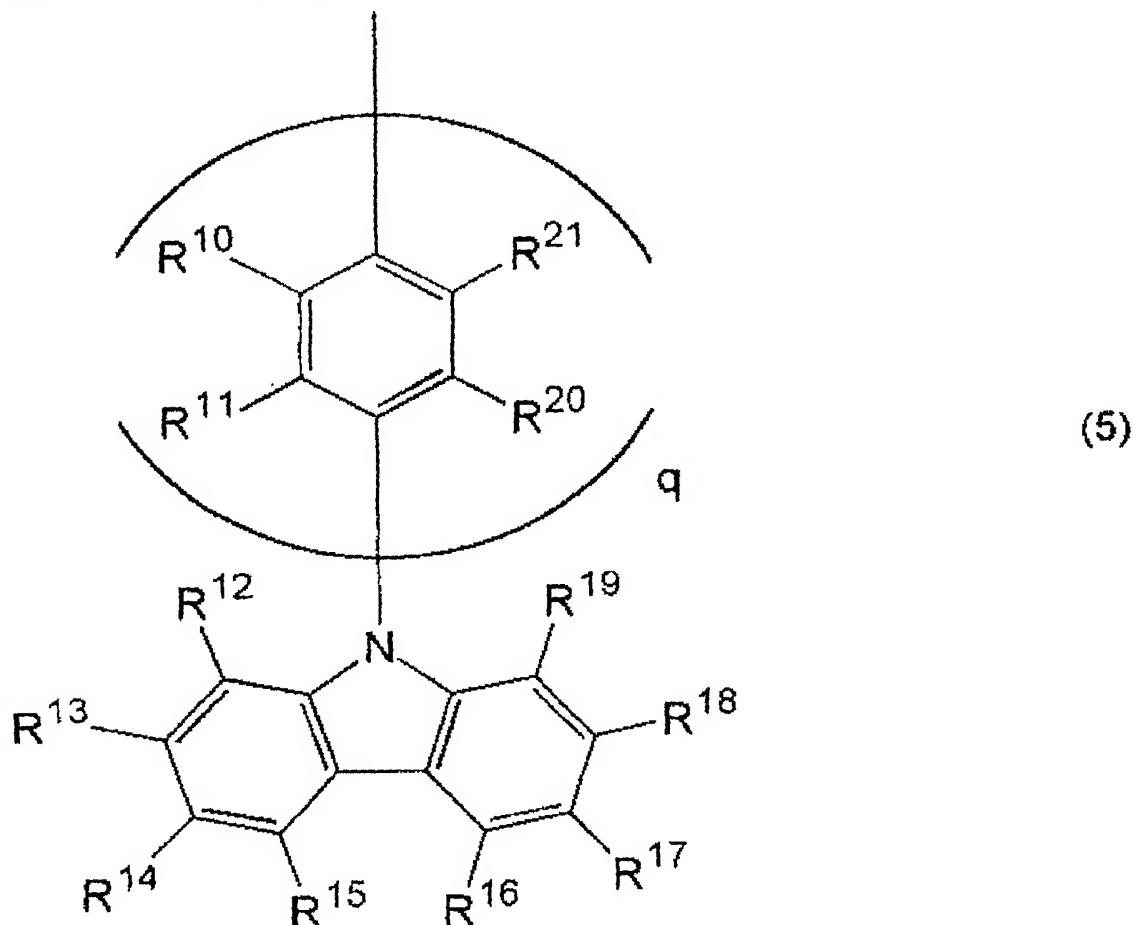


[一般式(3)中、Ar⁸～Ar¹¹は、相互に独立であり、アルキル基、アルコキシ基、またはアリール基によって置換される場合がある核炭素数6～50のアリール基であり、Ar⁸とAr⁹、およびAr¹⁰とAr¹¹は、それぞれ単結合ま

たは連結基である、O、S、あるいは置換もしくは非置換のアルキレンを介して連結される場合があり、R⁹は、アルキル基、アルコキシ基、あるいは置換または非置換の核炭素数6～18のアリール基である。]



[一般式(4)中、Zは、三価の窒素原子または芳香族基であり、Ar^{1,2}～Ar^{1,4}は、相互に独立であり、下記一般式(5)で表される基、または核炭素数6～50のアリール基であり、Ar^{1,2}～Ar^{1,4}のうち少なくとも2つは下記一般式(5)で表される基である。



(一般式 (5) 中、 $R^{10} \sim R^{21}$ は、相互に独立であり、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルコキシ基、またはフェニル基によって置換される場合がある核炭素数

6～50のアリール基であって、隣接する基同士が環状構造をとる場合があり、繰り返し数qは、0～3の整数である。)]

3. 前記カルバゾール誘導体が、少なくとも2つのカルバゾール骨格を有することを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

4. 前記カルバゾール誘導体の三重項エネルギーをE1とし、りん光性ドーパントの三重項エネルギーの値をE2としたときに、 $E_1 > E_2$ の関係を満足することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5. 前記カルバゾール誘導体の三重項エネルギー(E1)が、 $21,000\text{ cm}^{-1}$ 以上の値であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

6. 前記カルバゾール誘導体が、三重項エネルギーが $21,000\text{ cm}^{-1}$ 以上の値である環構造を有するとともに、当該環構造が、芳香族環およびヘテロ環、あるいはいずれか一方の環構造であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

7. 前記りん光性ドーパントが、Ir、Ru、Pd、Pt、Os、およびReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

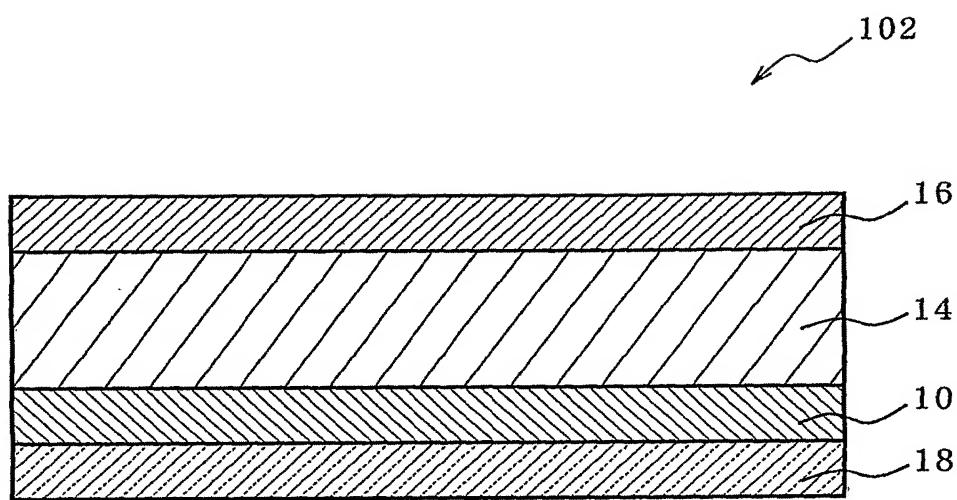
8. 前記金属錯体の配位子の少なくとも1つが、フェニルピリジン骨格、ビピリジル骨格およびフェナントロリン骨格からなる群から選択される少なくとも一つの骨格を有することを特徴とする請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. 前記りん光性ドーパントの配合量を、前記カルバゾール誘導体の配合量100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 前記陽極層と、陰極層と間に、正孔障壁層および電子注入層、あるいはいずれか一方の層を設けるとともに、当該正孔障壁層および電子注入層に、アルカリ金属を含有することを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

1 / 1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	M. A. Baldo et al., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", <i>Applied Physics Letters</i> , (1999), Vol.75, No.1, pages 4 to 6	1-10
X Y	JP, 2000-63335, A (Minolta Co., Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), especially, Claims; Par. Nos. [0033] to [0062]; working example 30 (Family: none)	1-6, 9 10
X Y	JP, 2000-21572, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 21 January, 2000 (21.01.00), especially, Claims; Par. Nos. [0006], [0044], [0048] (Family: none)	1-6, 9 10
Y	JP, 9-298088, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 18 November, 1997 (18.11.97), especially, Claims (Family: none)	1-6, 9, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 June, 2001 (14.06.01)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2001 (26.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02454

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 2000-44519, A (Chisso Corporation), 15 February, 2000 (15.02.00), especially, Claims; Par. Nos. [0006], [0020], [0024] (Family: none)	1-10
Y	US, 5891587, A (Xerox Corporation), 06 April, 1999 (06.04.99), & JP, 10-312073, A	1-10
Y	JP, 8-3547, A (Toray Industries, Inc.), 09 January, 1996 (09.01.96), especially, Claims; Par. No. [0009] (Family: none)	1-10
Y	US, 5487953, A (Pioneer Electronic Corporation), 30 January, 1996 (30.01.96), & JP, 7-90256, A	1-10
Y	JP, 9-310066, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 December, 1997 (02.12.97), especially, Claims; Par. Nos. [0001], [0025] (Family: none)	1-10
Y	JP, 10-316658, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 02 December, 1998 (02.12.98), especially, Claims; Par. Nos. [0007] to [0017] (Family: none)	1-10
Y	EP, 517542, A1 (Sumitomo Chemical Company, Limited), 09 December, 1992 (09.12.92), & JP, 5-263073, A & JP, 6-1972, A	1-10
Y	JP, 11-329737, A (Taiho Ind. Co., Ltd.), 30 November, 1999 (30.11.99), especially, Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-10
Y	EP, 936844, A2 (Junji KIDO), 18 August, 1999 (18.08.99), & JP, 11-233262, A & KR, 99072663, A & CN, 1238655, A	10
X	JP, 3-289090, A (Mitsui Toatsu Chem. Inc.), 19 December, 1991 (19.12.91), especially, Claims; page 2, lower left column, line 4 to page 2, lower right column, line 14 (Family: none)	1-6, 9 10
Y		

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	M. A. BALDO et al, "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", APPLIED PHYSICS LETTERS (1999), VOL. 75, NO. 1, P. 4-6	1-10
X Y	JP, 2000-63335, A(ミノルタ株式会社) 29. 2月. 2000 (29. 02. 00)、特に特許請求の範囲, 【0033】～【0062】欄, 実施例30 (ファミリーなし)	1-6, 9 10
X Y	JP, 2000-21572, A(三菱化学株式会社) 21. 1月. 2000 (21. 01. 00)、特に特許請求の範囲, 【0006】欄, 【0044】欄, 【0048】欄(ファミリーなし)	1-6, 9 10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 06. 01

国際調査報告の発送日

26.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

渡辺 陽子

4V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 9-298088, A(三菱化学株式会社) 18. 11月. 1997(18. 11. 97)、特に特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6, 9, 10
Y	JP, 2000-44519, A(チッソ株式会社) 15. 2月. 2000(15. 02. 00)、特に特許請求の範囲, 【0006】欄, 【0020】欄, 【0024】欄(ファミリーなし)	1-10
Y	US, 5891587, A(XEROX CORPORATION) 6. 4月. 1999(06. 04. 99) & JP, 10-312073, A	1-10
Y	JP, 8-3547, A(東レ株式会社) 9. 1月. 1996(09. 01. 96)、特に特許請求の範囲, 【0009】欄(ファミリーなし)	1-10
Y	US, 5487953, A (Pioneer Electronic Corp.) 30. 1月. 1996(30. 01. 96) & JP, 7-90256, A	1-10
Y	JP, 9-310066, A(出光興産株式会社) 2. 12月. 1997(02. 12. 97)、特に特許請求の範囲, 【0001】欄, 【0025】欄(ファミリーなし)	1-10
Y	JP, 10-316658, A(三菱化学株式会社) 2. 12月. 1998(02. 12. 98)、特に特許請求の範囲, 【0007】～【0017】欄(ファミリーなし)	1-10
Y	EP, 517542, A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 9. 12月. 1992(09. 12. 92) & JP, 5-263073, A & JP, 6-1972, A	1-10
Y	JP, 11-329737, A(タイホー工業株式会社) 30. 11月. 1999(30. 11. 99)、特に特許請求の範囲, 【0011】欄(ファミリーなし)	1-10
Y	EP, 936844, A2 (Kido Junji) 18. 8月. 1999(18. 08. 99) & JP, 11-233262, A & KR, 99072663, A & CN, 1238655, A	10
X	JP, 3-289090, A(三井東圧化学株式会社) 19. 12月. 1991(19. 12. 91)、特に特許請求の範囲、第2頁左下欄4行～第2頁右下欄14行(ファミリーなし)	1-6, 9
Y		10